

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-122294

(43)Date of publication of application : 28.04.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G03F 7/032

H01L 21/027

(21)Application number : 11-070591

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 16.03.1999

(72)Inventor : GOKOCHI TORU

SHINODA NAOMI

ASAKAWA KOUJI

OKINO TAKASHI

(30)Priority

Priority number : 10225747 Priority date : 10.08.1998 Priority country : JP

(54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION AND PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a resist pattern which has excellent transparency to a short wavelength light, high durability against dry etching, good adhesion property and resolution and which can be developed with an alkali, by bonding carbons which constitutes a bridged alicyclic skeleton in a resin with oxygen through a double bond.

SOLUTION: The resin as the base component in the photosensitive compsn. has a bridged alicyclic skeleton consisting of a combination of two or more rings selected from among five-member, six-member and seven-member rings in its structure. One carbon which constitutes the bridged alicyclic skeleton is bonded through a double bond to oxygen. The resin is prepared by polymn. of compds. expressed by the formula as monomers. In the formula, R is an



acryloyl or methacryloyl group, and one ring which constitutes the bridged alicyclic skeleton may be a lactone ring. By using the bridged alicyclic skeleton having a lactone ring, alkali solubility, durability against dry etching and adhesion property can be further improved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

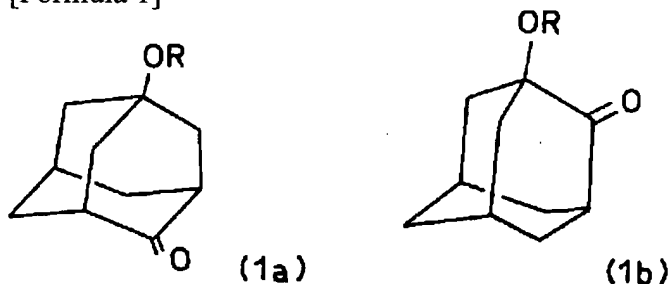
[Claim(s)]

[Claim 1] The photosensitive constituent which is a photosensitive constituent which contains at least the resin which contains in structure the owner bridge alicyclic frame which consists of combination of at least two or more rings chosen from the group which consists of 5 member rings, 6 member rings, and 7 member rings, and a photo-oxide generating agent, and is characterized by at least one carbon which constitutes the owner bridge alicyclic frame in the aforementioned resin having combined with oxygen through a double bond.

[Claim 2] The aforementioned resin is a photosensitive constituent given in claim 1 term characterized by including the unit by which a polymerization is carried out from the monomer which consists of the acrylic-ester compound or methacrylic-ester compound which has the owner bridge alicyclic frame which consists of combination of at least two or more rings chosen from the group which consists of 5 member rings, 6 member rings, and 7 member rings.

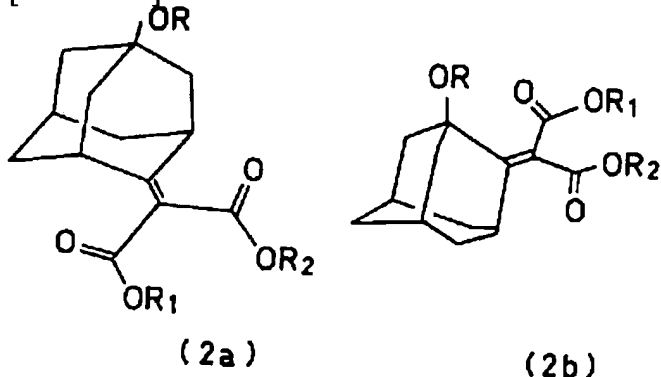
[Claim 3] The aforementioned resin is a photosensitive constituent according to claim 2 characterized by including the unit by which a polymerization is carried out from at least one sort of compounds shown in the following general formula (1a), (1b), (2a) or, and (2b) at least.

[Formula 1]



(However, R shows an acryloyl machine or a methacryloyl machine here.)

[Formula 2]



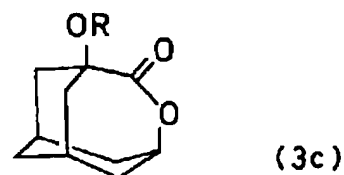
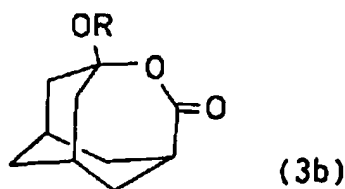
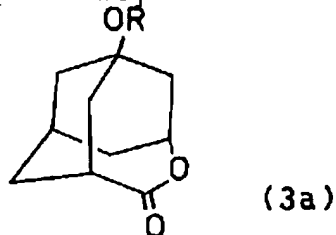
(However, R shows an acryloyl machine or a methacryloyl machine, and R1 and R2 show an alkyl group or an acidolysis nature machine.)

[Claim 4] The photosensitive constituent according to claim 1 characterized by at least one of the rings which constitute the aforementioned owner bridge alicyclic skeleton of the aforementioned resin being a lactone ring.

[Claim 5] The aforementioned resin is a photosensitive constituent given in claim 4 term characterized by including the unit by which a polymerization is carried out from the monomer which consists of the acrylic-ester compound or methacrylic-ester compound which has the owner bridge alicyclic skeleton which consists of combination of at least two or more rings chosen from the group which consists of 5 member rings, 6 member rings, and 7 member rings.

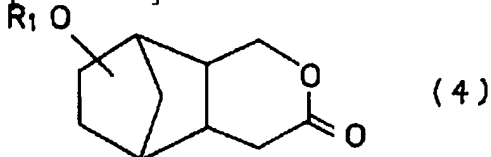
[Claim 6] The aforementioned resin is a photosensitive constituent according to claim 5 characterized by carrying out a polymerization from at least one sort of compounds shown in the following general formula (3a), (3b), (3c) or, and (4) at least, and including a unit.

[Formula 3]



(However, R shows an acryloyl machine or a methacryloyl machine here.)

[Formula 4]



(However, R1 shows an acryloyl machine or a methacryloyl machine here.)

[Claim 7] The aforementioned resin is a photosensitive constituent according to claim 1 characterized by being a kind at least among polyester and a polyacid anhydride.

[Claim 8] The aforementioned resin is a photosensitive constituent according to claim 1 characterized by using the monomer which is desorbed from owner bridge alicycle from an acid as a copolymerization component, and can generate a carboxylic acid.

[Claim 9] The aforementioned resin is a photosensitive constituent according to claim 1 characterized by

using the monomer whose solubility over water is 0.1g / 1g of water or less as a copolymerization component.

[Claim 10] The pattern formation method characterized by a resist using a photosensitive constituent according to claim 1 in the pattern formation method which forms a resist film on a substrate and forms a pattern by heating and developing negatives with an alkaline-water solution further after exposure by actinic rays.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the photosensitive constituent and the pattern formation method which are used for micro processing in manufacturing processes, such as a semiconductor device.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the manufacture process of electronic parts including LSI, the ultra-fine processing technology using photo lithography is adopted. That is, a photosensitive constituent is first applied on a substrate etc., a resist film is formed, alkali development etc. is processed and a resist pattern is formed, after exposing pattern light to the resist film subsequently obtained. Then, the line and aperture of detailed width of face are made with carrying out dry etching of the front faces, such as a substrate which exposed this resist pattern as an etching-proof mask, and ashing removal of the resist film is carried out at the last.

[0003] Therefore, generally the resist film used here is asked for high dry etching resistance. From such viewpoints, the photosensitive constituent containing an aromatic compound is widely used as a resist until now, and many things which used as the base resin the phenol resin which is specifically alkali fusibility are developed.

[0004] On the other hand, with high-density integration of LSI etc., ultra-fine processing technology which was mentioned above has attained to even sub quarter micron order in recent years, and the bird clapper will be expected still more notably by such detailed-ization from now on. For this reason, short wavelength-ization of the light source in photo lithography is advancing, and formation of the detailed resist pattern by the 5 time higher-harmonic light of an YAG laser with an ArF excimer laser light which is the present wavelength of 193nm, and a wavelength of 218nm is tried.

[0005] However, in the photosensitive constituent which used as the base resin the phenol resin which was common until now, there is an inclination for the optical absorption in a benzene nucleus to be large, to short wavelength light as mentioned above. Therefore, when it was going to form the resist pattern, it was difficult at the time of exposure to have made light fully reach even the substrate side of a resist film, and in the pattern with a pattern configuration good as a result, it was highly precise and it was difficult [it] high sensitivity and to form.

[0006] Development of the photosensitive high constituent of transparency also suitable for the photo lithography using the 5 time higher-harmonic light of ArF excimer laser light or an YAG laser is strongly desired in response to such a background.

[0007] The example which formed the resist pattern in alkali development is shown using the polymer which carried out copolymerization to the compound with which it changes to aromatic compounds, such as phenol resin, and the photosensitive constituent using the alicyclic compound attracts attention from such a point recently, for example, dry etching resistance and the transparency over short wavelength light have the adamantane skeleton which is an owner bridge alicyclic compound as a base resin of a good photosensitive constituent in JP,4-39665,A, and other acrylic-ester system compounds

which give solubility. Moreover, the photosensitive constituent using the compound which has the tricyclo deca nil structure which is an owner bridge alicyclic compound is known by JP,7-199467,A. [0008] However, when forming a resist pattern in alkali development by making into a resist the photosensitive constituent which uses these alicyclic compounds as a base resin, since the hydrophobic property is very large, alkali solubility is greatly different between soluble machines, for example, a carboxylic-acid machine, and various problems generate alicycle structure like an adamantane skeleton or tricyclo deca nil structure.

[0009] for example, the dissolution partial also in the definition fall which comes from the swelling after the development of a resist pattern while the dissolution and removal of the predetermined field of a resist film will become uneven and causes the fall of a definition at the time of development, and the field in which a resist film should remain -- being generated -- a crack and a front face -- that arises. Moreover, an alkali solution permeates the interface of a resist film and a substrate, and a resist pattern often exfoliates. Furthermore, in the phase separation for the portion which has alicycle structure in a polymer, and a soluble machine, for example, a carboxylic-acid base, tending to progress and uniform resist liquid's being hard to be prepared, the application nature is not enough, either.

[0010] In order to decrease the hydrophobic property of these alicyclic compounds, the example (JP,10-3169,A) which introduced the substituent (JP,7-252324,A) and nitro group which introduce a mild acid substituent into an alicyclic compound, or have (JP,9-120162,A) and OH basis, and the sulfonyl machine is known, and it is known also in which these compounds that the remarkable improvement of solubility and the adhesion will be carried out.

[0011] However, it turns out that condense with other substituents in a resist and it has a fault of a negative-ized plain-gauze cone moreover OH basis becomes easy to cause the swelling in a resist pattern, other substituents, on the other hand, have two or more oxygen atoms, and the fall of dry etching resistance is produced in many cases since reactivity with etching gas is high.

[0012] Moreover, the principal chain resolvable-type alicycle resist material shown in JP,10-171120,A also had some problem in adhesion. When many OH bases were introduced into alicycle that this should be improved, in order for a resin to construct a bridge and form 3 dimension, there was a problem of causing a soluble fall.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, it has high dry etching resistance, and this invention can carry out alkali development and aims at offering the photosensitive constituent and the pattern formation method of forming the good resist pattern of adhesion and a definition while a problem is solved like the above in the conventional photosensitive constituent and the transparency over short wavelength light is excellent.

[0014]

[Means for Solving the Problem] this invention is a photosensitive constituent which contains at least the resin which contains in structure the owner bridge alicyclic skeleton which consists of combination of at least two or more rings chosen from the group which consists of 5 member rings, 6 member rings, and 7 member rings, and a photo-oxide generating agent, and is a photosensitive constituent characterized by at least one carbon which constitutes the owner bridge alicyclic skeleton in the aforementioned resin having combined with oxygen through a double bond.

[0015] Moreover, this invention is the pattern formation method characterized by using the aforementioned photosensitive constituent as a resist in the pattern formation method which forms a pattern by forming a resist film on a substrate, being actinic rays, heating after exposure, and developing negatives with an alkaline-water solution further.

[0016] That is, in this invention, what contains in structure the owner bridge alicyclic skeleton (it considers as an "owner bridge alicyclic skeleton" below) which consists of combination of at least two or more rings chosen from the group which consists of 5 member rings, 6 member rings, and 7 member rings as a base resin of a photosensitive constituent is used. Thereby, the dry etching resistance of a photosensitive constituent and the transparency over short wavelength light are reconciled.

[0017] Moreover, at least one carbon of the carbon which constitutes the aforementioned owner bridge

alicyclic skeleton has combined with oxygen through a double bond, namely, $>C=O$ is introduced into the aforementioned owner bridge alicyclic skeleton. This aims at improvement in the alkali solubility and dry etching resistance of a photosensitive constituent, adhesion, and a definition.

[0018] it is not rich in reactivity like [at the time of introducing the substituent which can give the hydrophilic property which was similar when the resin which introduced $>C=O$ into the owner bridge alicyclic skeleton in a resin was used and the substituent which has OH basis described in the conventional technology was introduced, and has OH basis] -- a sake -- side reaction -- depending -- a negative ---izing -- a reaction -- being generated -- being hard . Since it is furthermore hard to swell to water, it will become desirable. Moreover, although it was easy to cause the fall of dry etching resistance when a nitro group and a sulfonyl machine were introduced, when $>C=O$ is introduced, comparatively high dry etching resistance is shown.

[0019]

[Embodiments of the Invention] The resin concerning the photosensitive constituent of this invention is explained below to a <resin>.

[0020] The resin which is to the foundations in the photosensitive constituent of this invention contains in structure the owner bridge alicyclic skeleton (it considers as an "owner bridge alicyclic skeleton" hereafter.) which consists of combination of at least two or more rings chosen from the group which consists of 5 member rings, 6 member rings, and 7 member rings.

[0021] The aforementioned owner bridge alicyclic skeleton may be the combination of the alicycle which has the same number, or may be the combination of the alicycle which has the different number. Moreover, the element which constitutes the aforementioned owner bridge alicyclic skeleton may contain elements, such as oxygen, sulfur, and nitrogen, in addition to carbon.

[0022] Specifically as the aforementioned owner bridge alicyclic skeleton, steroid skeletons, such as a NORUBONIRU ring, an adamantyl ring, a JISHIKURO pentane ring, a tricyclodecane ring, a tetracyclo dodecane ring, a BORUNEN ring, a decahydronaphthalene ring, a poly hydronalium anthracene ring, a TORISHI crane, and a cholesteric ring, tongue JUUSAN, JIGITAROIDO, a camphor ring, an iso camphor ring, a sesquiterpene ring, a SANTON ring, a diterpene ring, a triterpene ring, and steroid saponins are illustrated.

[0023] At least one carbon which contains the aforementioned owner bridge alicyclic skeleton in structure, and constitutes the aforementioned owner bridge alicyclic skeleton combines with oxygen through a double bond, namely, the resin concerning this invention serves as $>C=O$.

[0024] As for the resin concerning this invention, it is desirable to blend each component so that the amount of $>C=O$ may become 40 % of the weight or more among the solid content of a photosensitive constituent. This is because there is a possibility that the dry etching resistance of the resist pattern obtained may fall when it becomes difficult to obtain a resist pattern with good definition and adhesion in alkali development as it is less than 40 % of the weight.

[0025] At least one of the rings from which the resin furthermore applied to this invention constitutes the aforementioned owner bridge alicyclic skeleton in structure, including the aforementioned owner bridge alicyclic skeleton may be a lactone ring. That is, $-C(=O)-O-$ is included endocyclic.

[0026] By having the owner bridge alicyclic skeleton which has such a lactone ring, further improvement in the alkali solubility and dry etching resistance, and adhesion can be aimed at.

[0027] Giving a hydrophilic property higher than the case where the substituent which has OH basis described that the owner bridge alicyclic skeleton of a resin is a lactone ring in the conventional technology, a sulfonyl machine, or a nitro group is introduced comes out. And since it is not rich in reactivity like [at the time of introducing the substituent which has OH basis], it is hard to produce the negative-ized reaction by side reaction.

[0028] In this case, it is desirable that each component is blended so that the amount of the RAKUTONIRU machine of a resin may become more than 30 mol % in a resin. The inclination for the adhesion of the resist pattern obtained to fall in it becoming difficult to form a resist pattern's with good definition's and adhesion's in alkali development, if this is less than [30 mol %] is also for being certain.

[0029] The resin concerning this invention can be obtained by the following (b) and the method of a (b).

(b) Make some carbon of the alicyclic compound which has the aforementioned owner bridge alicyclic skeleton oxidize by making a powerful oxidizer act first. The methylene carbon in the aforementioned owner bridge alicyclic skeleton oxidizes by that cause, and the alicyclic compound (alicyclic compound (A)) which has the aforementioned owner bridge alicyclic skeleton into which $>C=O$ was introduced is obtained.

[0030] By making an oxidizer act furthermore, if you make it oxidize, the alicyclic compound (alicyclic compound (B)) which has the aforementioned owner bridge alicyclic skeleton from which $-O-$ was introduced endocyclic and the owner bridge alicyclic skeleton became a lactone ring will be obtained.

[0031] Next, the resin concerning this invention can be obtained by copolymerizing this with a single polymerization or other monomers by making into a monomer the alicyclic compound (A) or the derivative of (B) which introduced the basis which acts on an alicyclic compound (A) or (B) as a part for a bond part by the polymerization of a back process by making the aforementioned alicyclic compound (A) or (B) into a monomer.

[0032] (b) The resin concerning this invention can be obtained by making some carbon of the resin which has the aforementioned owner bridge alicyclic skeleton oxidize by making a powerful oxidizer act.

[0033] As a polymerization method indicated to the above-mentioned (b), the following [1] and [2] are mentioned concretely.

[1] Carry out a polymerization under a radical polymerization, anionic polymerization, cationic polymerization, or Ziegler-Natta catalyst using the alicyclic compound (A) which is a monomer for compounding the resin concerning this invention, (B), or the compound which has a polymerization nature double bond as the derivative. The direction which carries out the polymerization of the monomer which generally has a polymerization nature double bond which has an alicycle group in a principal chain using Ziegler-Natta catalyst can obtain the polymer of the amount of macromolecules. However, even if the molecular weight of a resin is low, as long as even film production of the resin concerning this invention is possible, since it is satisfactory at all, the polymerization of it may be carried out using simple technique, such as a radical polymerization, and it may be used in the situation which the low molecular weight compound and the amount compound of macromolecules mixed.

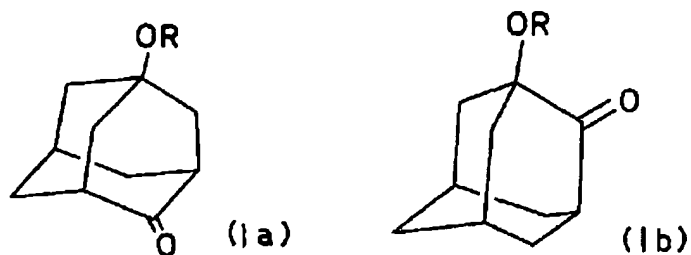
[0034] As a compound which has the above-mentioned polymerization nature double bond, a NORUBORUNIRUJI (monochrome) en, a tricyclo deca (monochrome) diene, or a tetracyclo deca (monochrome) diene is oxidized, and the compound which introduced $>C=O$ or $-C(=O)-O-$ into at least one of the alicycle is mentioned.

[0035] Moreover, a polymerization is easy in the compound which has the aforementioned polymerization nature double bond being an ester compound of alcohol or a carboxylic acid, and it is desirable.

[0036] Furthermore, in the case of an acrylic-ester compound or a methacrylic-ester compound, by composition ratios with it, since a polymerization is possible, the compound which has the aforementioned polymerization nature double bond will become desirable. [high and polymerization nature and] [arbitrary] It is still more desirable when an acrylic-ester compound or a methacrylic-ester compound has an adamantane, tricyclodecane one and a tetracyclo decane, and a hydronalium naphthalene skeleton in a side chain at this time.

[0037] By making into a monomer the general formula (1a) shown below and the compound shown in either of the (1b), if a polymerization is carried out, since especially the resin of this invention is excellent in dry etching resistance and adhesion, it will become desirable.

[Formula 5]

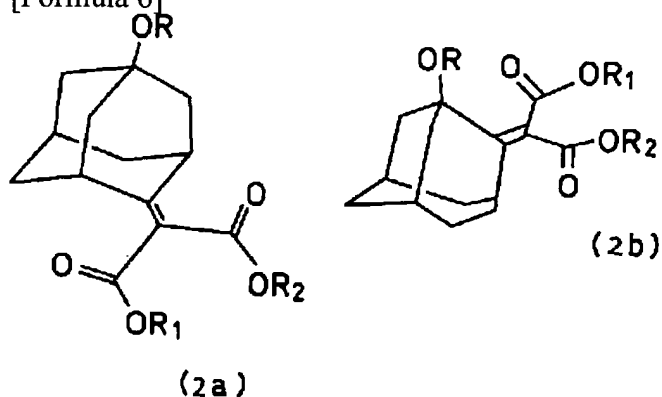


(However, R shows an acryloyl machine or a methacryloyl machine.)

In addition, a carbonyl group may be introduced into the 2nd place in the compound shown by the general formula (1).

[0038] moreover -- if the resin of this invention makes a monomer the general formula (2a) shown below and the compound shown in either of the (2b) and a polymerization is carried out -- composition ratios with it -- eye a polymerization possible hatchet -- it will become desirable [high and polymerization nature and] [arbitrary]

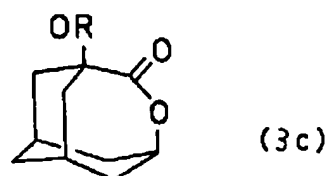
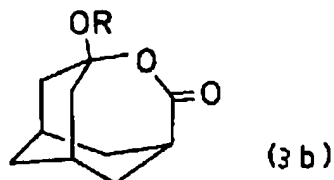
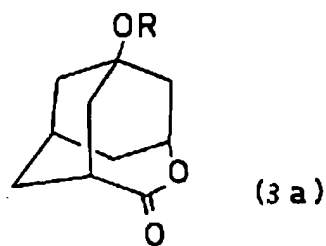
[Formula 6]



(However, R shows an acryloyl machine or a methacryloyl machine, and R1 and R2 show an alkyl group or an acidolysis machine.) R1 and R2 may construct a bridge partly, and they may form the ring compound. Moreover, the ADAMAN dust DIN machine may be introduced into the 2nd place.

[0039] Moreover, by making into a monomer the compound shown in the general formula (3a) shown below, (3b) or, and (3c), if a polymerization is carried out, since the resin of this invention is excellent in dry etching resistance and adhesion, it will become desirable.

[Formula 7]

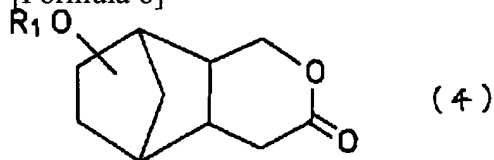


(However, R shows an acryloyl machine or a methacryloyl machine.)

In addition, a RAKUTONIRU machine may be introduced into the 2nd place in the compound shown by the general formula (3a), (3b), and (3c).

[0040] Moreover, by making into a monomer the compound shown by the general formula (4) shown below, if the polymerization of the resin of this invention is carried out, since a polymerization is possible, it will become desirable by composition ratios with it. [high and polymerization nature and] [arbitrary]

[Formula 8]



(However, R1 shows an acryloyl machine or a methacryloyl machine.)

[2] the compound which contains at least two or more one side of a hydroxyl and a carboxyl group as the alicyclic compound (A) which is a monomer for compounding the resin concerning this invention, (B), or its derivative -- using -- this compound -- carry out the polymerization at least of one side of the hydroxyl and carboxyl group of independent or others according to condensation with two or more compounds which it has, and obtain either [at least] polyester resin or a polyacid anhydride resin [0041] [2]-1: In the case of polyester resin, using the compound which has a monochrome hydroxy-monocarboxylic-acid skeleton as the alicyclic compound (A) which is a monomer for compounding the resin concerning this invention, (B), or its derivative, dehydration condensation can be carried out and it can be obtained. Or it uses with the multiple-valued carboxylic acid and polyhydric-alcohol compound which have at least two or more one side of a hydroxyl and a carboxyl group as the alicyclic compound (A) which is a monomer for compounding the resin concerning this invention, (B), or its derivative, and dehydration condensation may be carried out and it may be obtained. Or using the polyhydric alcohol and the multiple-valued carboxylic-acid compound which have at least two or more one side of a

hydroxyl and a carboxyl group, and have a conjugate polycyclic condensed-ring-aromatic-compound skeleton as the alicyclic compound (A) which is a monomer for compounding the resin concerning this invention, (B), or its derivative, both may be made to react and may be obtained. These multiple-valued carboxylic acids or polyhydric alcohol may be intermingled in two or more compounds.

[0042] Moreover, it is also possible to obtain also by using a polymerization with the polyhydric alcohol by the ring opening reaction of many polyester composition methods generally widely used besides the above, for example, lactone, and the ring opening reaction of the acid anhydride of a multiple-valued carboxylic acid, the polymerization which carries out the desalting reaction of multiple-valued carboxylic-acid chloride and the polyhydric alcohol by making a triethylamine etc. into a catalyst further, the polymerization by the reaction of a multiple-valued carboxylic acid and a multiple-valued epoxy compound, etc.

[2]-2: As the alicyclic compound (A) which is a monomer for compounding the resin concerning this invention, (B), or its derivative, using the polycarboxylic acid which has at least two or more one side of a hydroxyl and a carboxyl group, dehydration condensation can be carried out and, in the case of a polyacid anhydride resin, it can obtain independent [it]. Or using the multiple-valued carboxylic acid and multiple-valued carboxylic-acid chloride which have either [at least / two or more] a hydroxyl or a carboxyl group as the alicyclic compound (A) which is a monomer for compounding the resin concerning this invention, (B), or its derivative, by making a triethylamine etc. into a catalyst, a desalting reaction can be carried out and it can also obtain.

[0043] In addition, as for the resin concerning this invention, polyester combination or polyacid anhydride combination may be intermingled simultaneously.

[0044] Although the polymerization of an alicyclic compound (A), (B), or its derivative could be carried out and it could be obtained like the above-mentioned, copolymerization of the resin concerning this invention was carried out to vinyl system compounds various otherwise, and it could be obtained. For example, methyl acrylate, methyl methacrylate, alpha-chloro acrylate, Cyanoacrylate, trifluoromethyl acrylate, an alpha methyl styrene, Trimethylsilyl methacrylate, trimethylsilyl alpha-chloro acrylate, Trimethylsilylmethyl alpha-chloro acrylate, a maleic anhydride, Tetrahydropiranyl methacrylate, tetrahydropyranyl alpha-chloro acrylate, t-butyl methacrylate, t-butyl alpha-chloro acrylate, a butadiene, Glycidyl methacrylate, isobornyl methacrylate, menthyl methacrylate, norbornyl methacrylate, adamantyl methacrylate, allyl-compound methacrylate, etc. are mentioned.

[0045] Moreover, it is desirable to carry out copolymerization to alkali fusibility compounds, such as an acrylic acid, maleic anhydrides and these ester-interchange objects, a vinyl phenol, a vinyl naphthol, naphthol oxy-methacrylate, and SO₂, from a viewpoint of alkali solubility adjustment of a resin or the improvement in adhesion with the substrate of a resist. Furthermore, you may carry out copolymerization of the compound which comes to protect the alkali fusibility machine of these alkali fusibility compound with the acidolysis nature machine which has dissolution suppression ability.

[0046] As the acidolysis nature machine, for example The isopropyl ester of a carboxylic acid, Tetrahydropyranyl ester, tetrahydrofuranyl ester, a methoxyethoxy methyl ester, 2-trimethylsilyl ethoxy methyl ester, 3-oxocyclohexyl ester, Isobornyl ester, trimethylsilyl ester, triethyl silyl ester, Isopropyl dimethylsilyl ester, G t-butyl methyl silyl ester, Oxazole, 2-alkyl -1, 3-oxazoline, and 4-alkyl-5-oxo -1, 3-oxazoline, Ester;t-butoxy cull BONIRUETERU, such as 5-alkyl-4-KISO -1 and 3-dioxolane, A t-butoxy methyl ether, 4-pen TENIROKISHI methyl ether, The tetrahydropyranyl ether, 3-BUROMO tetrahydropyranyl ether, 1-methoxy cyclohexyl ether, 4-methoxy tetrahydropyranyl ether, 4-methoxy tetrahydro CHIOPIRANIRU ether, 1, 4-dioxane-2-IRUETERU, The tetrahydrofuranyl ether, 2, 3, 3a, 4, 5, 6 and 7, 7a-octahydro - 7, 8, and 8-trimethyl -4, 7-methano benzofuran-2-IRUETERU, t-butyl ether, the trimethylsilyl ether, the triethyl silyl ether, The triisopropyl silyl ether, the dimethyl isopropyl silyl ether, The diethyl isopropyl silyl ether, the dimethyl SEKISHIRU silyl ether, Ether, such as t-butyl dimethylsilyl ether; A methylene acetal, An ethylidene acetal, 2 and 2, 2-TORIKURORO ethylidene acetal, Acetals; 1-t-butyl ethylidene ketals, such as 2, 2, and 2-TORIBUROMO ethylidene acetal, 2 and 2, and 2-triiodo ethylidene acetal, An isopropylidene ketal (acetone), a cyclo cutting-pliers RIDEN ketal, Ketals, such as a cyclohexylidene ketal and a cyclo HEPUCHIRI DIN ketal; A

methoxy methylene acetal, An ethoxy methylene acetal, dimethoxy methylene orthochromatic ester, 1-methoxy ethylidene orthochromatic ester, 1-ethoxy ethylidene orthochromatic ester, 1, 2-dimethoxy ethylidene orthochromatic ester, 1-N, and N-dimethylamino ethylidene orthochromatic ester, Cyclic orthochromatic ester, such as 2-OKISASHIKUROPENCHIRI DIN orthochromatic ester; A trimethylsilyl ketene acetal, A triethyl silyl ketene acetal, a triisopropyl silyl ketene acetal, Silyl ketene acetals, such as t-butyl dimethylsilyl ketene acetal; The G t-butylsilyl ether, one -- three - one -- ' -- one -- ' -- three -- ' -- three -- ' - a tetrapod -- an isopropyl -- JISHIROKISANIRIDEN -- the ether -- Silyl ether, such as tetrapod-t-butoxy disiloxane -1 and 3-JIIRI DIN ether; A dimethyl acetal, A dimethyl ketal, screw - 2, 2, and 2-trichloroethyl acetal, Screw - 2, 2, and 2-TORIBUROMO ethyl acetal, screw - 2, 2, and 2-triiodo ethyl acetal, Screw - 2, 2, and 2-trichloroethyl ketal, screw - 2, 2, and 2-TORIBUROMO ethyl ketal, Screw - 2, 2, and 2-triiodo ethyl ketal, a diacetyl acetal, Un-annular acetals or ketals, such as a diacetyl ketal; 1, 3-dioxane, 5-methylene -1, 3-dioxane, 5, and 5-dibromo -1, 3-dioxane, 1, 3-dioxolane, 4-bromomethyl -1, 3-dioxolane, Cyclic acetals or ketals; O-trimethylsilyl cyanohydrins, such as 4-3'-butenyl -1, 3-dioxolane, 4, 5-dimethoxy methyl -1, and 3-dioxolane, Cyanohydrins, such as an O-1-ethoxy ethyl cyanohydrin and O-tetrahydropyranyl cyanohydrin, can be mentioned.

[0047] It is desirable at the point that t-butyl, an ethoxy ethyl group, a 3-oxocyclohexyl machine, an isobornyl machine, a trimethylsilyl machine, a tetrahydropyranyl group and an AZARAKUTON machine, and the alicyclic compound which has the 3rd class ester structure, for example, 2 alkyl adamantyl ester, JIARUKIRUMONO adamantyl methanol ester, the 3rd class ester of a menthonaphthene diol and the ester compound of hydroxy PINANON are easily disassembled from an acid also in these acidolysis nature machines.

[0048] As for these acidolysis nature machines, from a viewpoint of dry etching resistance, it is more desirable for these selves to also have alicycle. That is, as for the resin concerning this invention, it is desirable to use the compound which is desorbed from alicycle from an acid and can generate a carboxylic acid as a copolymer component of a resin. As this compound, the third class acrylic / methacrylic ester of pyranil acrylate, methacrylate, the alicycle acrylate / methacrylate that has the carboxyl group by which pyranil protection was carried out in a side chain, and a menthonaphthene diol are desirable, and the acrylic/methacrylic ester of 2-alkyl-2-ADAMANTA Norian which is further indicated by JP,9-73173,A, 2-adamantyl propanol, an acrylic/methacrylic ester of a dialkyl monochrome adamantyl methanol, etc. are more desirable.

[0049] In addition, in case the polymerization of the resin concerning this invention is carried out, it is desirable to set the polymerization ratio of a compound which has an acidolysis nature machine as further 15-70-mol% of within the limits 10-80-mol% in a polymer. It is because it will become difficult to form the good resist pattern of a definition if it is difficult to demonstrate dissolution suppression ability sufficient less than [10 mol %] and it exceeds 80-mol % if it becomes what.

[0050] In addition, as for the photosensitive constituent of this invention, it is desirable to have these acidolysis nature machines that protected the alkali fusibility machine in a part of structure of not only the inside of a resin but the below-mentioned additive (dissolution retardant).

[0051] In case the polymerization of the resin concerning this invention is carried out, when the compound which performs a polymerization is water-soluble and there is, although alkali solubility improves, since it will need to use a thin developer, it has a problem. The polymerization ratio of a vinyl compound which has the high water solubility to which water solubility exceeds 0.1g / 1g of water in the resin concerning this invention has a desirable thing low as much as possible, and its case where it does not contain is the most desirable. Many of the polymerization rate of the compound with which water solubility exceeds 0.1g / 1g of water are 0 in polymer - 20wt%.

[0052] In case the polymerization of the resin concerning this invention is carried out, when the compound which performs a polymerization takes into consideration the transparency over the short wavelength light of a resist, it is desirable to use the compound which does not have the large molecule skeleton of the optical absorption in short wavelength regions, such as a benzene nucleus, and the absorbance to light with a wavelength [of a resin] of 193nm is wanted to be four or less [per micrometer] concretely.

[0053] By carrying out dehydration condensation of a part or all of $>C=O$ of a resin between the compounds which have an activity methylene, since the resin concerning this invention can give adhesion and acidolysis nature further, it will become desirable.

[0054] With the compound which has the aforementioned activity methylene, the compound which has the substituent of electronic suction nature on both sides of a methylene corresponds to this. For example, with an electronic suction nature machine, a carbonyl group, a carboxyl group and its ester, a sulfonyl machine and a sulfonate machine, a cyano group, a halogen atom, etc. correspond to this. The malonic-acid derivative shown by the general formula (5) especially will become desirable from a viewpoint of adhesion, a definition, and development nature.

[0055]



However, even if R_3 and R_4 are the same, they may differ from each other, and they show an alkyl group or the basis which can be decomposed from an acid here. Moreover, it may join together partially and R_1 and R_2 may form a ring compound. Especially, when R_1 and R_2 are tert butyls, or when the compound which has an activity methylene is a mel drum acid compound, since acidolysis nature and solubility improve, it will become desirable, respectively.

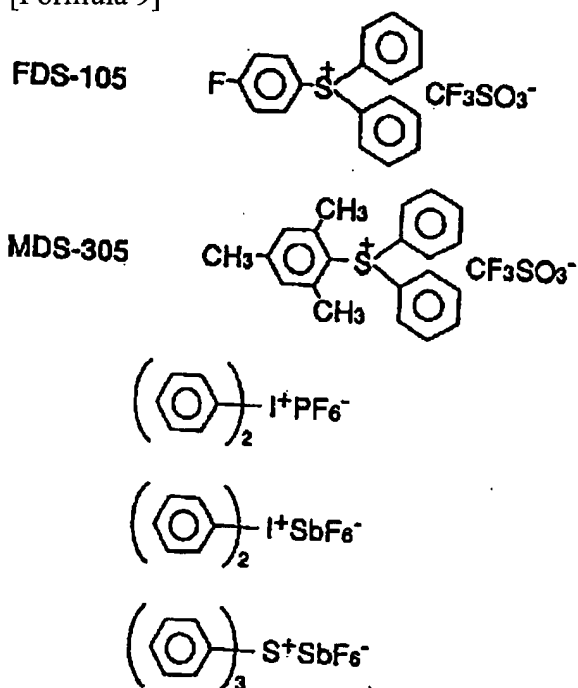
[0056] It is desirable that each component is blended so that the amount of the alicyclic structure where double combination formed by condensing with an activity methylene in this invention was introduced may become 10 % of the weight or more among the solid content of a resist. The inclination for the dry etching resistance of the resist pattern obtained to fall in it becoming difficult to form a resist pattern's with good definition's and adhesion's in alkali development, if this is less than 10 % of the weight is also for being certain. Moreover, since transparency will fall conversely if the amount of introduction exceeds 90%, there is a problem.
 [0057] As for the average molecular weight of the resin concerning this invention, it is desirable to be set up within the limits of 500-500,000 by polystyrene conversion. It is because it will become difficult to form the good resist pattern of a definition if it becomes disadvantageous when forming enough resist films of a mechanical strength, if the average molecular weight of a resin is less than 500 and the average molecular weight of a high molecular compound exceeds 500,000 conversely. The resinous principle of a photosensitive constituent is a mixture which usually consists of various molecular weight components. Since the resin concerning this invention suppresses the uneven dissolution when effect is comparatively demonstrated also in low molecular weight, for example, carries out many localization to the average molecular weight of 500-1000, it will become desirable. even if many monomers furthermore remain in a resin in this case -- the letter of film production -- if satisfactory, it will not interfere at all

The photo-oxide generating agent concerning the photosensitive constituent of this invention is explained below to a <photo-oxide generating agent>.

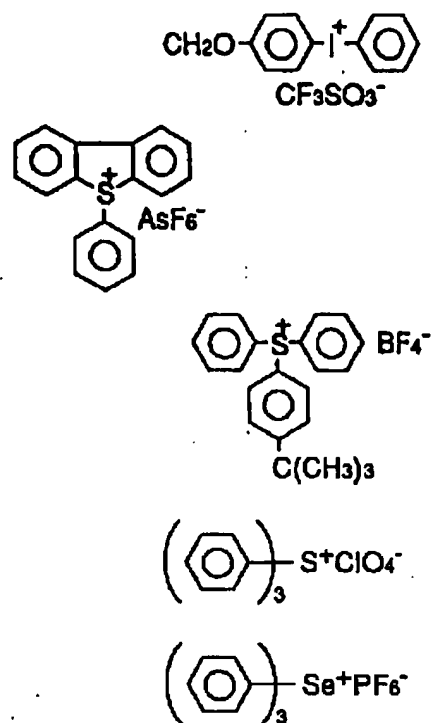
[0058] The photosensitive constituent of this invention possesses the photo-oxide generating agent other than the aforementioned resin. As a photo-oxide generating agent concerning this invention, an aryl onium salt, a naphthoquinonediazide compound, diazonium salt, a sulfonate compound, a sulfonium compound, a sulfamide compound, an iodonium compound, a sulfonyl diazomethane compound, etc. can be used, for example. As an example of these compounds, triphenylsulfonium triflate, Diphenyliodonium triflate, 2, 3 and 4, and 4-tetrapod hydroxy benzophenone-4-naphthoquinonediazide sulfonate, 4-N-phenylamino-2-methoxyphenyl diazonium sulfate, 4-N-phenylamino-2-methoxyphenyl diazonium p-ethyl phenyl sulfate, 4-N-phenylamino-2-methoxyphenyl diazonium 2-naphthyl sulfate, 4-N-phenylamino-2-methoxyphenyl diazonium phenyl sulfate, 2 5-diethoxy-4-N-4'-methoxyphenyl carbonyl phenyl diazonium-3-carboxy-4-hydroxyphenyl sulfate, 2-methoxy-4-N - Phenyl phenyl diazonium-3-carboxy-4-hydroxyphenyl sulfate, Diphenyl sulfonyl methane, a diphenyl sulfonyl diazomethane, Diphenyl disulfon, alpha-methyl benzoin tosylate, pyrogalloltrimesylate, benzoin tosylate and the product made from green chemistry -- MPI-103 (CAS.NO. [87709-41-9]) -- the product made from green chemistry -- BDS-105 (CAS.NO. [145612-66-4]) -- the product made from green chemistry -- NDS-103 (CAS.NO. [110098-97-0]) -- the product made from green chemistry -- MDS-203 (CAS.NO. [127855-15-5]) -- Pyrogallol made from green chemistry tritosylate (CAS.NO. [20032-64-8]), the

product made from green chemistry -- DTS-102 (CAS.NO. [75482-18-7]) -- the product made from green chemistry -- DTS-103 (CAS.NO. [71449-78-0]) -- the product made from green chemistry -- MDS-103 (CAS.NO. [127279-74-7]) -- the product made from green chemistry -- MDS-105 (CAS.NO. [116808-67-4]) -- the product made from green chemistry -- MDS-205 (CAS.NO. [81416-37-7]) -- the product made from green chemistry -- BMS-105 (CAS.NO. [149934-68-9]) -- the product made from green chemistry -- TMS-105 (CAS.NO. [127820-38-6]) -- the product made from green chemistry -- NB-101 (CAS.NO. [20444-09-1]) -- the product made from green chemistry -- NB-201 (CAS.NO. [4450-68-4]) -- the product made from green chemistry -- DNB-101 (CAS.NO. [114719-51-6]) -- the product made from green chemistry -- DNB-102 (CAS.NO. [131509-55-2]) -- the product made from green chemistry -- DNB-103 (CAS.NO. [132898-35-2]) -- the product made from green chemistry -- DNB-104 (CAS.NO. [132898-36-3]) -- the product made from green chemistry -- DNB-105 (CAS.NO. [132898-37-4]) -- the product made from green chemistry -- DAM-101 (CAS.NO. [1886-74-4]) -- the product made from green chemistry -- DAM-102 (CAS.NO. [28343-24-0]) -- the product made from green chemistry -- DAM-103 (CAS.NO. [14159-45-6]) -- the product made from green chemistry -- DAM-104 (CAS.NO. [130290-80-1] --) CAS.NO. [130290-82-3] and the product made from green chemistry -- DAM-201 (CAS.NO. [28322-50-1]) -- the product made from green chemistry -- CMS-105 and the product made from green chemistry -- DAM-301 (CAS.No. [138529-81-4]) -- the product made from green chemistry -- SI-105 (CAS.No. [34694-40-7]) and the product made from green chemistry -- NDI-105 (CAS.No. [133710-62-0]) and the product made from green chemistry -- EPI-105 (CAS.No. [135133-12-9]) etc. is mentioned Furthermore, the compound shown below can also be used.

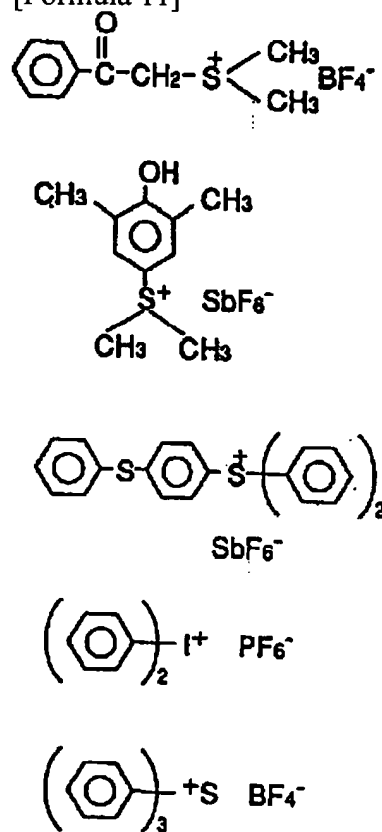
[Formula 9]



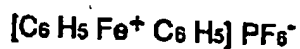
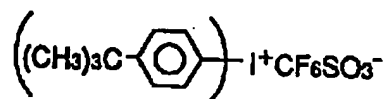
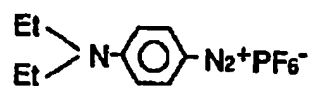
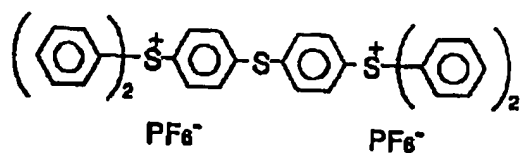
[Formula 10]



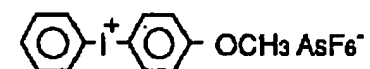
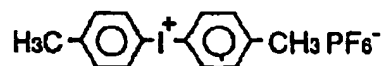
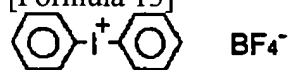
[Formula 11]



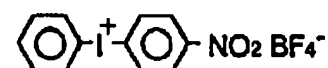
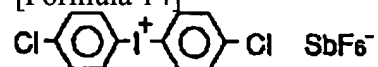
[Formula 12]



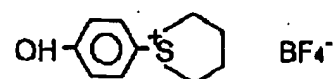
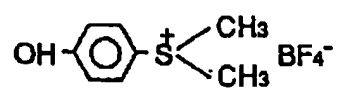
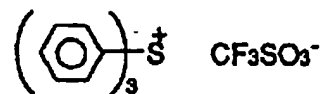
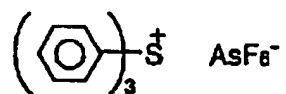
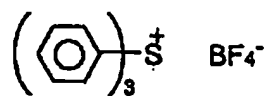
[Formula 13]



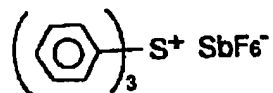
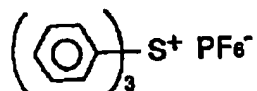
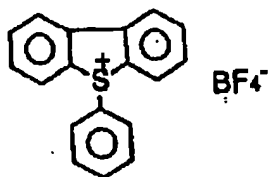
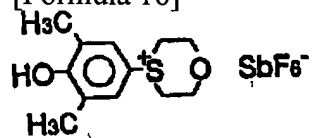
[Formula 14]



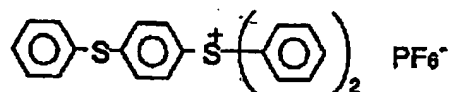
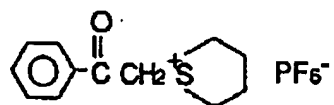
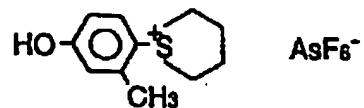
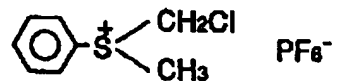
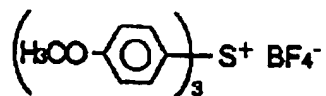
[Formula 15]



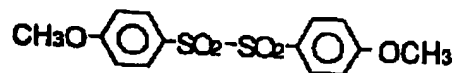
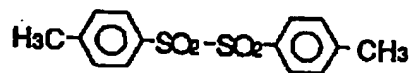
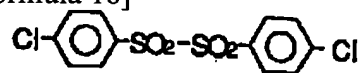
[Formula 16]



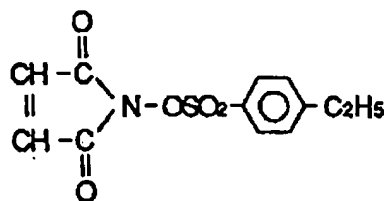
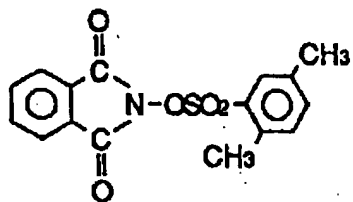
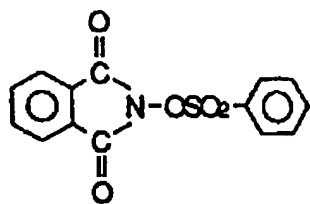
[Formula 17]



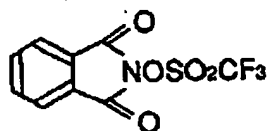
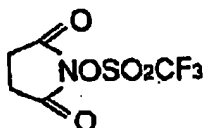
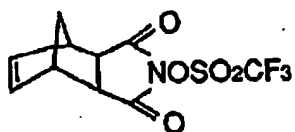
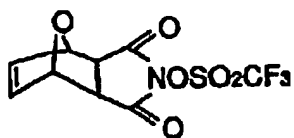
[Formula 18]



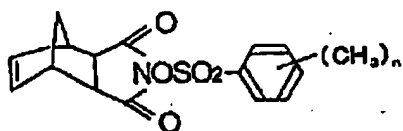
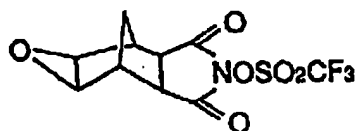
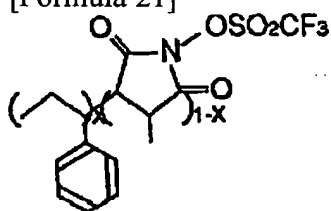
[Formula 19]



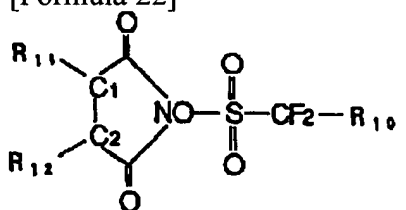
[Formula 20]



[Formula 21]

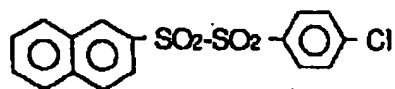
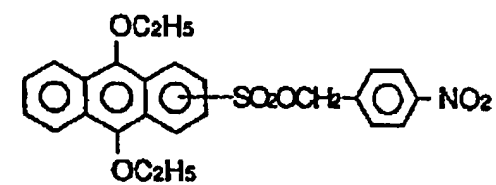
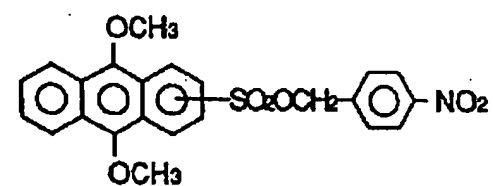
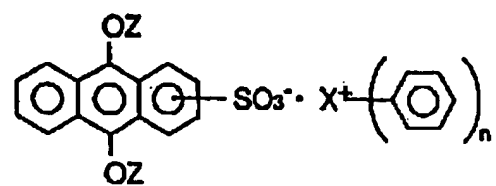
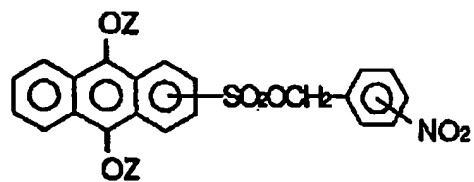


[Formula 22]

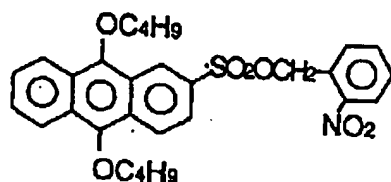
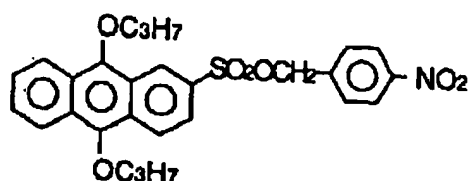
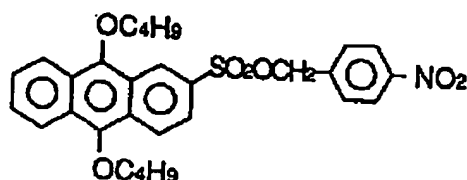
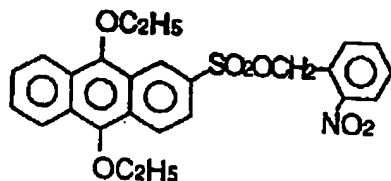
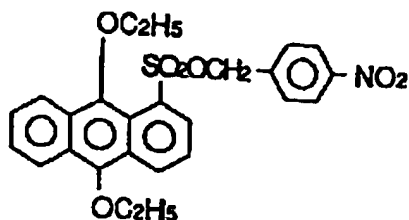


(C1 and C2 may form single bond or a double bond among a formula, it may differ, even if the alkyl group by which R10 may be replaced by the hydrogen atom, the fluorine atom, and the fluorine atom or an aryl group, and R11 and R12 are mutually the same, a univalent organic machine is shown, respectively, these may join together and R11 and R12 may form the ring structure.)

[Formula 23]



(Z shows an alkyl group among a formula.)
[Formula 24]



Moreover, conjugate polycyclic aromatic system compounds, such as an aryl onium salt which has a naphthalene skeleton and a dibenzo thiophene skeleton also about a photo-oxide generating agent which was mentioned above, a sulfonate compound, a sulfonyl compound, and a sulfamide compound, are advantageous the transparency over short wavelength light, and in respect of thermal resistance. The naphthalene ring into which the hydroxyl group was specifically introduced, a pen TAREN ring, an indene ring, An azulene ring, a HEPUTAREN ring, a biphenylene ring, as-in DASEN ring, s-in DASEN ring, an acenaphthylene ring, a fluorene ring, a FENAREN ring, A phenanthrene ring, an anthracene ring, a fluoranthene ring, an acephenanthrylene ring, The ASEAN tolylene ring, a triphenylene ring, a pyrene ring, a chrysene ring, a naphthacene ring, A play ADEN ring, a picene ring, a perylene ring, a pen TAFEN ring, a pentacene ring, A tetrapod phenylene ring, a hexa FEN ring, a HEKISASEN ring, a RUBISEN ring, A coronene ring, a TORINAFUCHIREN ring, a HEPUTAFEN ring, a HEPUTASEN ring, a pyran train ring, An OBAREN ring, a dibenzo phenanthrene ring, [Bends a] anthracene ring, A dibenzo [a, j] anthracene ring, the [1 and 2-indeno a] indene ring, The sulfonyl which has the [2 and 1-anthra a] naphthacene ring and the 1H-[BENZO a] [cyclopent j] anthracene ring, or a sulfonate compound; A naphthalene ring, A pen TAREN ring, an indene ring, an azulene ring, a HEPUTAREN ring, a biphenylene ring, as-in DASEN ring, s-in DASEN ring, an acenaphthylene ring, a fluorene ring, A FENAREN ring, a phenanthrene ring, an anthracene ring; a fluoranthene ring, An acephenanthrylene ring, the ASEAN tolylene ring, a triphenylene ring, A pyrene ring, a chrysene ring, a naphthacene ring, a play ADEN ring, a picene ring, A perylene ring, a pen TAFEN ring, a pentacene ring, a tetrapod

phenylene ring, A hexa FEN ring, a HEKISASEN ring, a RUBISEN ring, a coronene ring, a TORINAFUCHIREN ring, A HEPUTAFEN ring, a HEPUTASEN ring, a pyran train ring, an OBAREN ring, a dibenzo phenanthrene ring, [Bends a] anthracene ring, a dibenzo [a, j] anthracene ring, The [1 and 2-indeno a] indene ring, the [2 and 1-anthra a] naphthacene ring, 4-quinone diazide compound which has the 1H-[BENZO a] [cyclopent j] anthracene ring; A naphthalene ring, A pen TAREN ring, an indene ring, an azulene ring, a HEPUTAREN ring, a biphenylene ring, as-in DASEN ring, s-in DASEN ring, an acenaphthylene ring, a fluorene ring, A FENAREN ring, a phenanthrene ring, an anthracene ring, a fluoranthene ring, An acephenanthrylene ring, the ASEAN tolylene ring, a triphenylene ring, A pyrene ring, a chrysene ring, a naphthacene ring, a play ADEN ring, a picene ring, A perylene ring, a pen TAFEN ring, a pentacene ring, a tetrapod phenylene ring, A hexa FEN ring, a HEKISASEN ring, a RUBISEN ring, a coronene ring, a TORINAFUCHIREN ring, A HEPUTAFEN ring, a HEPUTASEN ring, a pyran train ring, an OBAREN ring, a dibenzo phenanthrene ring, [Bends a] anthracene ring, a dibenzo [a, j] anthracene ring, A salt with the triflate of the sulfonium which has a side chain, or iodonium etc. is mentioned in the [1 and 2-indeno a] indene ring, the [2 and 1-anthra a] naphthacene ring, and a 1H-BENZO [a] cyclopent [j] anthracene. 4-quinone diazide compound which has the naphthalene ring or anthracene ring into which the sulfonyl which has a naphthalene ring or an anthracene ring especially, or the sulfonate compound; hydroxyl group was introduced; a salt with the triflate of the sulfonium which has a side chain for a naphthalene ring or an anthracene ring, or iodonium etc. is desirable.

[0059] this invention among such photo-oxide generating agents -- triphenylsulfonium triflate and diphenyl -- Io -- DONIUMU triflate -- TORINAFU chill sulfonium triflate, dinaphthyl iodonium triflate, dinaphthyl sulfonyl methane and the product made from green chemistry -- NAT-105 (CAS.No. [137867-61-9]) -- the product made from green chemistry -- NAT-103 (CAS.No. [131582-00-8]) -- the product made from green chemistry -- NAI-105 (CAS.No. [85342-62-7]) -- the product made from green chemistry -- TAZ-106 (CAS.No. [69432-40-2]) -- the product made from green chemistry -- NDS-105 and the product made from green chemistry -- PI-105 (CAS.No. [41580-58-9]), s-alkylation dibenzo thiophene triflate, s-fluoro alkylation dibenzo thiophene triflate (Daikin Industries make), etc. are used preferably the inside of these -- triphenylsulfonium triflate, TORINAFU chill sulfonium triflate, dinaphthyl iodonium triflate, dinaphthyl sulfonyl methane, and the product made from green chemistry - - NAT-105 (CAS.No. [137867-61-9]) and the product made from green chemistry -- NDI-105 (CAS.No. [133710-62-0]) and the product made from green chemistry -- especially NAI-105 (CAS.No. [85342-62-7]) etc. is desirable

[0060] the photosensitive constituent of this invention -- setting -- the desirable loadings of a photo-oxide generating agent -- the base resin whole -- receiving -- 0.001-50-mol % -- further -- desirable -- 0.01-40-mol % -- it is 0.1-20-mol% of within the limits especially preferably That is, less than [0.001 mol %], when it is difficult to form a resist pattern by high sensitivity, it exceeded 50-mol % and a resist film is formed, there is a possibility that the mechanical strength etc. may be spoiled. The component which can be blended with the photosensitive constituent of a below <other component> this invention is explained.

[0061] The photosensitive constituent of this invention may add the so-called dissolution retardant to which the solubility to an alkali solution increases by irradiation of radiation other than a resin and a photo-oxide generating agent.

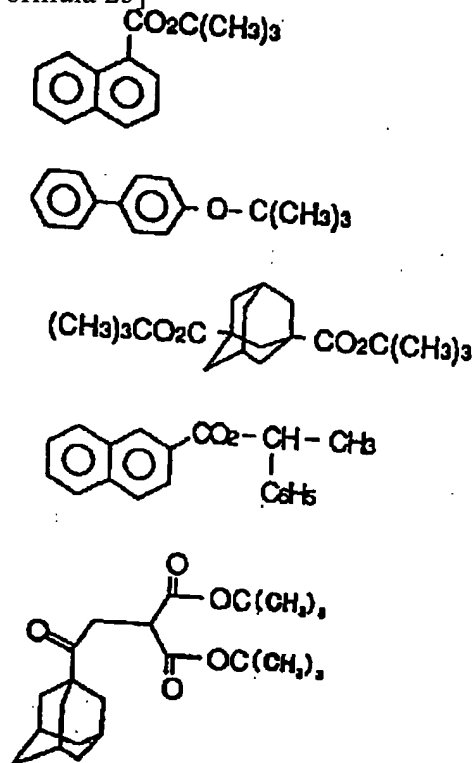
[0062] this dissolution retardant -- ** -- if it carries out, while having sufficient dissolution suppression ability to an alkali solution, the acidolysis nature compound with which the product after decomposition by the acid may produce -(C=O) O-, -OS(=O)2-, or -O- in an alkali solution is illustrated

[0063] A phenol nature compound specifically t-butoxycarbonyl ether, The tetrahydropyranyl ether, 3-BUROMO tetrahydropyranyl ether, 1-methoxy cyclohexyl ether, 4-methoxy tetrahydropyranyl ether, 1, 4-dioxane-2-IRUETERU, the tetrahydrofuranlyl ether, 2, 3,a [3], 4, 5, 6, 7, and 7a-octahydro - 7, 8, and 8-trimethyl -4, 7-methano benzofuran-2-IRUETERU, t-butyl ether, the trimethylsilyl ether, the triethyl silyl ether, A compound, a mel drum acid derivative, etc. which denaturalized in the triisopropyl silyl ether, the dimethyl isopropyl silyl ether, the diethyl isopropyl silyl ether, the dimethyl SEKISHIRU silyl

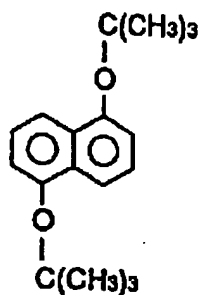
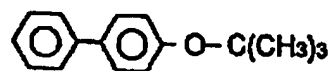
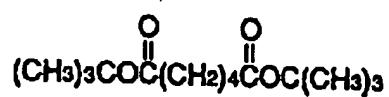
ether, t-butyldimethylsilyl ether, etc. are mentioned. The compound which protected the hydroxyl group of a phenol nature compound by t-butoxycarbonyl machine, the t-butoxy carbonylmethyl machine, the trimethylsilyl machine, t-butyldimethylsilyl machine, or the tetrahydropyranyl group, the compound which the mel drum acid added to naphtha RUDEHIDO, the compound which the mel drum acid added to the aldehyde which has alicycle structure, etc. are [among these] desirable then.

[0064] Furthermore, a dissolution retardant The isopropyl ester of the multiple-valued carboxylic acid of a condensation polycyclic (alicycle or ring) compound, Tetrahydropyranyl ester, tetrahydrofuranyl ester, a methoxyethoxy methyl ester, 2-trimethylsilyl ethoxy methyl ester, t-butyl ester, Trimethylsilyl ester, triethyl silyl ester, t-butyldimethylsilyl ester, Isopropyl dimethylsilyl ester, G t-butyl methyl silyl ester, oxazole, 2-alkyl -1, 3-oxazoline, and 4-alkyl-5-oxo -1, 3-oxazoline, and 5-alkyl-4-oxo -You may be 1 and 3-dioxolane etc. Moreover, the compound shown below can also be used.

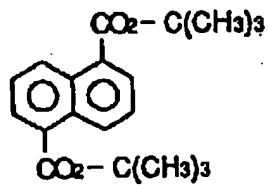
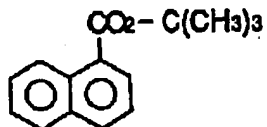
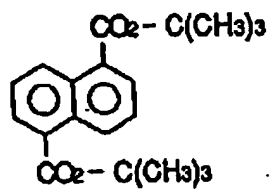
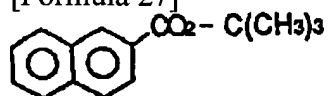
[Formula 25]



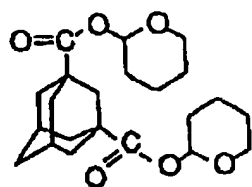
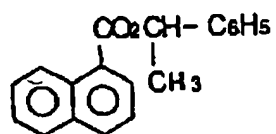
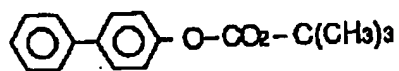
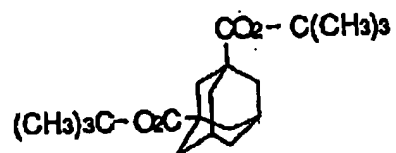
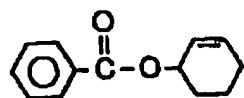
[Formula 26]



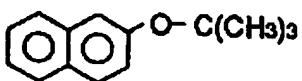
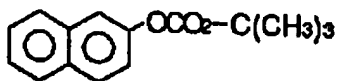
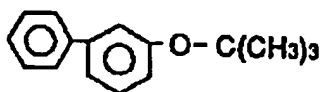
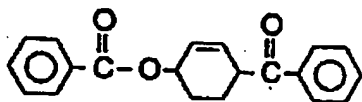
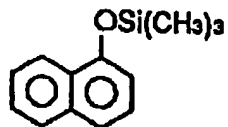
[Formula 27]



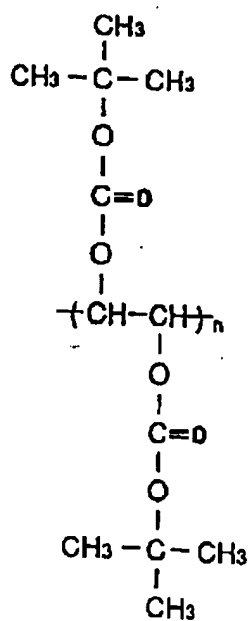
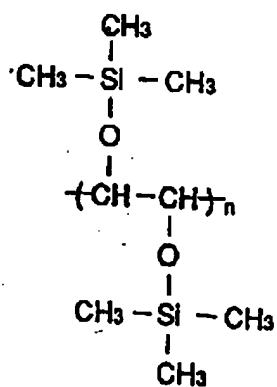
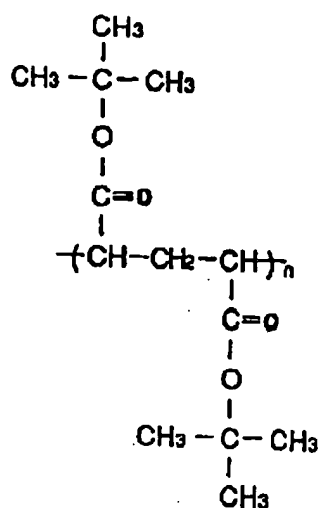
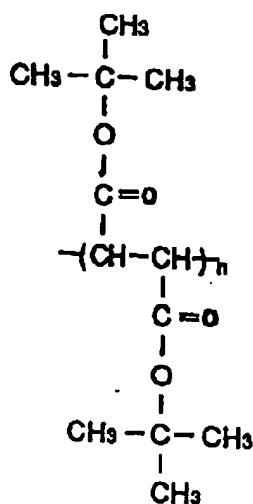
[Formula 28]



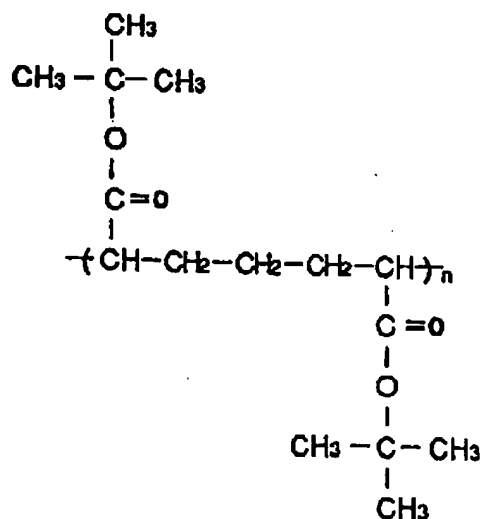
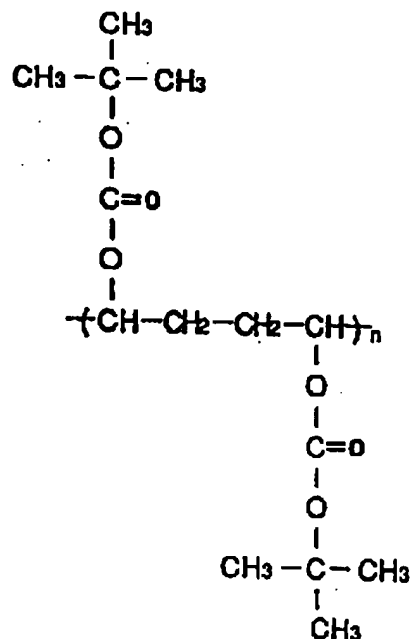
[Formula 29]



[Formula 30]



[Formula 31]



A conjugate polycyclic aromatic-among these dissolution retardants system compound is desirable at the point that the transparency over short wavelength light is excellent. In addition, this conjugate polycyclic aromatic system compound is a compound of non-condensing polycyclic ** or condensation polycyclic ** with which two or more [because a unsaturated bond considers as the skeleton arranged alternately] rings were connected superficially. That is, such a compound originated in conjugate stabilization of a pi electron, the optical-absorption band has shifted it to a low wavelength region, and especially in this invention, while having the transparency which was excellent in using a conjugate polycyclic aromatic system compound as a dissolution retardant to short wavelength light, photosensitive constituents for alkali development also with enough thermal resistance can be obtained.

[0065] Specifically A naphthalene ring, an anthracene ring, a phenanthrene ring, a pyrene ring, A naphthacene ring, a chrysene ring, 3, a 4-benzo phenanthrene ring, a perylene ring, A pentacene ring, a picene ring, a pyrrole ring, a benzofuran ring, a benzothiophene ring, The Indore ring, a benzo oxazole ring, a BENSO thiazole ring, an indazole ring, A chromene ring, a quinoline gin NORIN ring, a phthalazine ring, a quinazoline ring, A dibenzofuran ring, a carbazole ring, an acridine ring, a phenanthridine ring, A phenanthroline ring, a phenazine ring, a CHIAN train ring, an indolizine ring, It is the compound which has a NAFUCHI lysine ring, a pudding ring, a pteridine ring, a fluorene ring,

etc., and the compound of condensation polycyclic ** which has a naphthalene ring, an anthracene ring, a phenanthrene ring, etc. especially is excellent in respect of the transparency over light with a wavelength of 193nm. Therefore, the condensation compound of what protected the hydroxyl group of the polyhydroxy compound which has these condensation aroma ring structure with t-butyl carbonate machine, t-butyl ester machine, the tetrahydropyranyl ether machine, the acetal machine, the trimethylsilyl ether machine, etc., and the aldehyde compound and mel drum acid which has these condensation aroma ring structure is desirable especially as a dissolution retardant.

[0066] Moreover, in this invention, a with a molecular weight of about 200 to 2,000 naphthol novolak compound may be preferably used together as a dissolution retardant in addition to a dissolution retardant which was mentioned above. Furthermore, when the alkali fusibility machine in a base resin is protected with the acidolysis nature machine which has the dissolution suppression ability to an alkali solution, you may blend this naphthol novolak compound independently as a dissolution retardant. In addition, such a naphthol novolak compound can be easily obtained by making a naphthol or its derivative condense in a carbonyl compound.

[0067] As for the loadings of a dissolution retardant, in the photosensitive constituent of this invention, it is desirable that a 3-40 mol % further is set as 10-30-mol% of within the limits to the number of monomer equivalent mols of a base resin. This is because there is an inclination for a dissolution rate in case an alkali solution dissolves and removes the resist film of the exposure section in there being a possibility that the mechanical strength etc. may be spoiled, when a resist film is formed to fall greatly when it becomes difficult to form the good resist pattern of a definition if the loadings of a dissolution retardant are less than [3 mol %] and it exceeds 40-mol % conversely.

[0068] Depending on a resin, a photo-oxide generating agent, additives, such as a dissolution retardant, and the case, the photosensitive constituent of this invention is making it dissolve in an organic solvent and ****(ing) other alkali fusibility resins etc., and is usually prepared as a varnish.

[0069] In the photosensitive constituent of this invention, the color as the surfactant basic compounds, such as polymer of others, such as an epoxy resin, a polymethylmethacrylate, poly methyl acrylate, a polymethylmethacrylate, a propylene-oxide-ethylene oxide copolymer, and polystyrene, and an amine compound for the improvement in environment-resistant, a pyridine derivative, and for paint film reforming and an acid-resisting agent etc. may be suitably blended in addition to these components.

[0070] In an organic solvent here, for example, a cyclohexanone, an acetone, a methyl ethyl ketone, Ketone system solvents, such as a methyl isobutyl ketone, methyl SERORUBU, methyl-cellosolve acetate, Cellosolve system solvents, such as ethylcellosolve acetate and butyl-cellosolve acetate, Ester system solvents, such as ethyl acetate, butyl acetate, an isoamyl acetate, and gamma-butyrolactone, Glycol system solvents, such as propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Dimethyl sulfoxide, a hexamethylphosphoric triamide dimethylformamide, The mixed solvent which added dimethyl sulfoxide, dimethyl formaldehyde, N-methyl pyrrolidinone, etc. to these can be used nitrogen-containing ** solvents, such as N-methyl pyrrolidone, and because of soluble improvement. Moreover, lactates, PGMEA(s) (propylene-glycol monoethyl acetate), etc., such as propionic-acid derivatives, such as a methyl methyl propionate, and an ethyl lactate, are low toxicity, and may be used preferably.

[0071] In addition, in this invention, such a solvent can mix and use independent or two sorts or more, and aromatic solvents, such as fatty alcohol, such as isopropyl alcohol, ethyl alcohol, methyl alcohol, butyl alcohol, n-butyl alcohol, sec butyl alcohol, t-butyl alcohol, and isobutyl alcohol, and toluene, a xylene, may contain it further.

[0072] Next, it mentions to an example and the pattern formation method using the photosensitive constituent of this invention is explained. First, after applying the varnish of the photosensitive constituent dissolved in an organic solvent which was mentioned above on a substrate predetermined by the rotation applying method, the dipping method, etc., 150 degrees C or less dry at 70-120 degrees C preferably, and a resist film is formed. In addition, as a substrate here, III-V group compound semiconductor wafers, such as the silicon wafer and blank mask with which various kinds of insulator layers, an electrode, wiring, etc. were formed in the silicon wafer and the front face, for example, GaAs, and AlGaAs, chromium or a chrome-oxide vacuum evaporatio mask, an aluminum vacuum

evaporation substrate, an IBPSG coat substrate, a PSG coat substrate, an SOG coat substrate, a carbon film sputter substrate, etc. can be used.

[0073] Subsequently, irradiate chemical rays through a predetermined mask pattern, or a resist film front face is made to carry out direct scanning of the chemical rays, and a resist film is exposed. Since it has the transparency which began short wavelength light and was excellent to the light of a wide range wavelength region, the resist for alkali development of this invention can use deepUV light, such as ultraviolet rays, an X-ray, i line of a low voltage source lamp light, h line, g line, xenon lamp light, and KrF, excimer laser light of ArF, synchrotron orbital radiation (SOR), an electron ray (EB), a gamma ray, an ion beam, etc. as chemical rays here, as mentioned above.

[0074] Then [especially], in the case of a chemistry amplification type resist, baking processing of about 170 degrees C or less is suitably performed to a resist film by heating or infrared irradiation a hot-platen top and in oven etc. A resist film is developed by dip coating, the spray method, etc. after this, the resist film of the exposure section or the unexposed section is alternatively dissolved and removed in an alkali solution, and a desired pattern is formed. At this time, inorganic alkaline-water solutions, such as organic alkaline-water solutions, such as tetramethyl-ammonium-hydroxide solution and choline solution, and a potassium hydroxide, a sodium hydroxide, and the solution which added alcohol, the surfactant, etc. to these are mentioned as an example of an alkali solution. In addition, as for the concentration of an alkali solution here, it is desirable that it is 15 or less % of the weight from a viewpoint which makes the difference of a dissolution rate sufficient thing in the exposure section and the unexposed section.

[0075] In this way, the resist pattern formed using the photosensitive constituent of this invention has a definition and very good adhesion, for example, is the dry etching which used this resist pattern as the etching mask, and can imprint faithfully the overly detailed pattern about a sub quarter micron to the exposed substrate. By the resist pattern obtained here, it has high dry etching resistance.

[0076] In addition, it is possible to give suitably the rinse process which does not interfere at all even if other processes other than a process which was mentioned above are added, for example, removes a developer with water etc. after the head end process for the improvement in adhesion with the flattening layer formation process as a ground of a resist film, a resist film, and a ground and the development of a resist film, and the re-irradiation process of the ultraviolet rays in front of dry etching.

[0077]

[Example] (An example 1 - an example 9, the example 1 of comparison - the example 4 of comparison) the inside of the acetic-acid-acetic-anhydride solution of CrO₃ which is an oxidizer in one mol of <composition of raw material (adamantane compound which has >C=O (monomer))> [composition of compound (A) and compound (B)] 2-adamantyl ketones -- heating **** -- carrying out -- after a 8-hour reaction and reaction mixture -- neutralizing -- the poly hydroxylation compound of an adamantyl ketone -- the mixture was obtained When this mixture was isolated preparatively by the high performance chromatography, 1-hydroxy-4-ADAMANTANON (compound (A)), and 1 and 3 dihydroxy-6-ADAMANTANON (compound (B)) were obtained.

With a compound (A) or a compound (B) being great, it oxidized, the [composition of compound (C)] 1 and 3-dicarboxy adamantane was isolated preparatively similarly, and 1 and 3-dicarboxy-6-ADAMANTASHINON (compound (C)) was obtained.

[Composition of compound (D)] compound (C) was dissolved in THF, the rotary flow reaction of the thionyl chloride of an excessive amount was carried out for 4 hours, surplus thionyl chloride and the solvent were distilled off, and the acid-chloride compound (compound (D)) of a compound (C) was obtained.

[composition of compound (E)] compound (A) -- the inside of THF -- dissolving -- etc. -- it stirred with the acrylic-acid chloride of a mol, and at the room temperature, the triethylamine of an excessive amount was dropped and it stirred for 3 hours The depositing salt was carried out the ** exception, the solution was condensed, and the acrylic ester (a compound (E), R= acryloyl of a general formula (1)) of a compound (A) was obtained. ¹HNMR chart of this compound was shown in drawing 1 .

In the 2 and 2'-dimethyl -1, the 3-dioxane-4,6-dione, and the pyridine of mols [compound / (E) /

[composition of compound (F)]] It stirs for one week at a room temperature, and a resultant is dropped at water. The formation of 1-acryloyloxy, -4-(5-ADAMANTAN-2-ylidene)-2,2-dimethyl-1,3-dioxane-6-dione (compound (F)), R2 acryloyl of a general formula (2), and R -- 1 and 2 acquired bridge formation with dimethyl methylene structure 1HNMR chart of this compound was shown in drawing 2.

[Composition of compound (G)] dihydropyran was added to the methacrylic acid by the acid catalyst, and tetrahydropyranyl methacrylate (compound (G)) was obtained.

The desalting reaction of [composition of compound (H)] 1-ADAMANTANOL and the acrylic-acid chloride was carried out by the basic catalyst, and adamantyl acrylate (compound (H)) obtained.

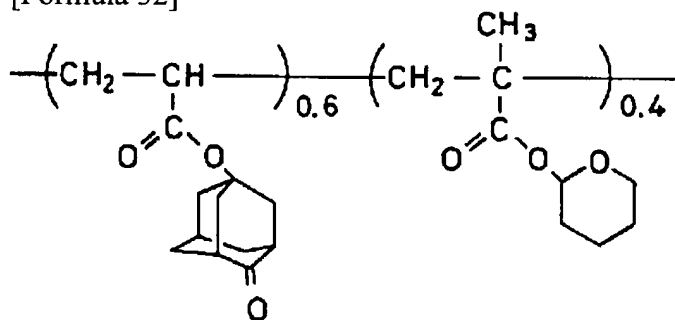
[0078] Moreover, the Aldrich reagent was used for methacrylic-acid, menthone-1,2-diol, 1, and 3-dicarboxyl adamantane as it was.

[composition of compound (I)] 2-methyl-2-ADAMANTANOL -- the inside of a methylene chloride -- dissolving -- etc. -- it ****(ed) with the acrylic-acid chloride of a mol, and at the room temperature, the triethylamine of an excessive amount was dropped and it stirred 3H The depositing salt was carried out the ** exception, the solution was condensed, and the acrylic ester (compound (I)) of 2-methyl-2-ADAMANTANOL was obtained.

[composition of compound (J)] hydroxy PINANOL -- THF -- dissolving -- etc. -- it stirred with the acrylic-acid chloride of a mol, and at the room temperature, the triethylamine of an excessive amount was dropped and it stirred 3H The depositing salt was carried out the ** exception, the solution was condensed, and the acrylic ester (comparison monomer J) of Homo sapiens ROKISHIPINANOL was obtained.

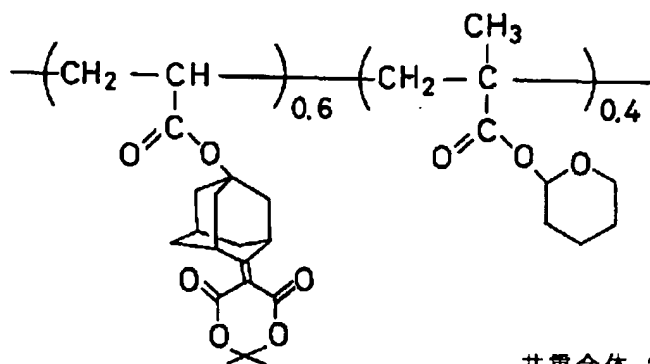
The <composition of resin> compound (E) was mixed to 0.6 mols, and the compound (G) was mixed to 0.4 mols and tetrahydrofuran (THF) 200g. Then, azobisisobutyronitrile (azobisisobutyronitrile) 2g was added, it heated at 60 degrees C for 36 hours, and the average-molecular-weight about 7000 copolymer 1 was obtained by reaction mixture being dropped at a hexane. The structure expression of a copolymer 1 is as being shown below.

[Formula 32]



共重合体 1

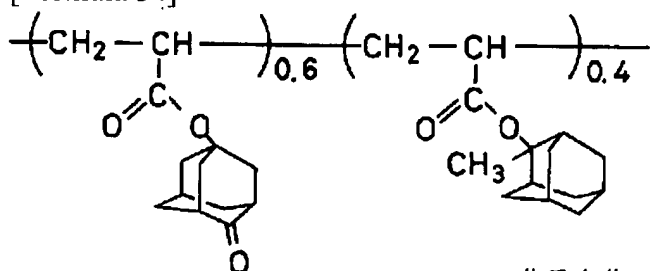
The compound (F) was mixed to 0.6 mols and the compound (G) was mixed to 0.4 mols and tetrahydrofuran (THF) 200g. Then, azobisisobutyronitrile (azobisisobutyronitrile) 2g was added, it heated at 60 degrees C for 36 hours, and the average-molecular-weight about 8000 copolymer 2 was obtained by reaction mixture being dropped at a hexane. The structure expression of a copolymer 2 is [Formula 33] which is as being shown below.



共重合体 2

The compound (E) was mixed to 0.6 mols and the compound (I) was mixed to 0.4 mols and tetrahydrofuran (THF) 200g. Then, the structure expression of a copolymer 3 which added azo isobutyl nitril (azobisisobutyronitrile) 2g, heated at 60 degrees C for 36 hours, and obtained the average-molecular-weight about 5000 copolymer 3 by reaction mixture being dropped at a hexane is as being shown below.

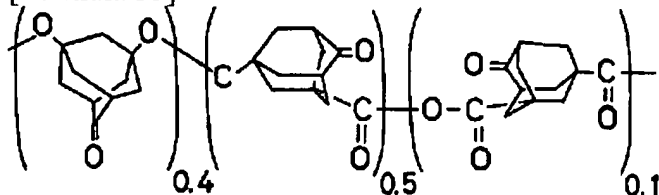
[Formula 34]



共重合体 3

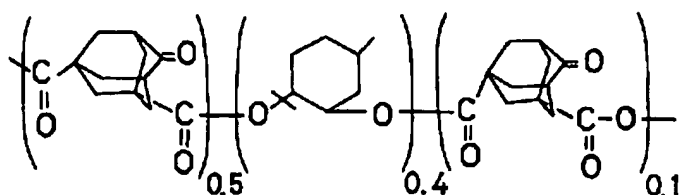
a compound (B) -- 0.04 mols -- THF -- dissolving -- a compound (D) -- 0.05 mols -- in addition, 0.010 mols (C) of compounds were added further Temperature was maintained at the room temperature, and was stirred and the THF solution of a 0.1-mol triethylamine was dropped gradually. After stirring for 2 hours and ****(ing) at a room temperature after that for further 2 hours, reaction mixture was carried out the furnace exception. It was the average molecular weight 4000 which trickled reaction mixture underwater gradually, reprecipitated the precipitation which deposited further, and obtained ester oligomer (polyacid anhydride ****) 4. The structure expression of ester oligomer 4 is shown below.

[Formula 35]



エステルオリゴマー 4

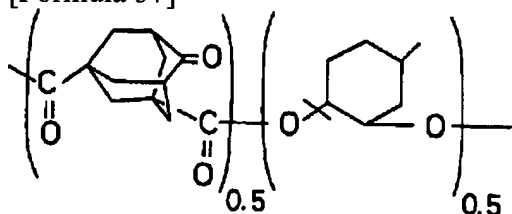
a compound (D) -- 0.05 mols -- THF -- dissolving . menthonaphtene diol -- 0.040 mols -- in addition, 0.010 mols (C) of compounds were added further Temperature was maintained at the room temperature, and was stirred and the THF solution of a 0.1-mol triethylamine was dropped gradually. After stirring for 2 hours and stirring to **** at a room temperature after that for 2 hours, reaction mixture was carried out the ** exception. Reaction mixture was dropped underwater gradually, the precipitation which deposited was reprecipitated further, and ester oligomer (polyacid anhydride ****) 5 was obtained. Average molecular weight was 3500. The structure expression of ester oligomer 5 is shown below. [Formula 36]



エステルオリゴマー 5

0.05 mols were dissolved for the compound (D) in THF, and 0.050 mols were added for the menthonaphthene diol to this. Temperature was maintained at the room temperature, and was stirred and the THF solution of a 0.1-mol triethylamine was dropped gradually. After stirring for 2 hours and stirring at a room temperature after that for further 4 hours, reaction mixture was carried out the ** exception. Reaction mixture was dropped underwater gradually, the precipitation which deposited was reprecipitated further, and ester oligomer 6 was obtained. Average molecular weight was 3000. The structure expression of ester oligomer 6 is shown below.

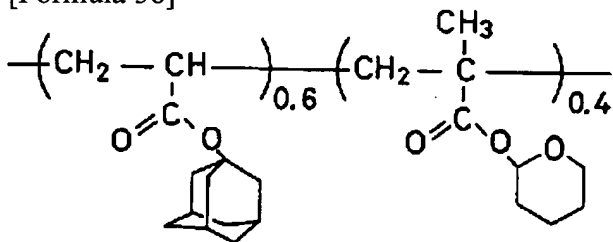
[Formula 37]



エステルオリゴマー 6

It reacted for 40 hours, having used azobisisobutironitoriru (ten-mol %) as the initiator for tetrahydropiranyl methacrylate (compound (G)) in THF having used <composition of comparison acrylate polymer> adamantyl acrylate (compound (H)) as 0.6 mols, 0.4 mols were dropped into the hexane, and comparison acrylate polymer A was obtained. The structure expression of comparison acrylate polymer A is shown below.

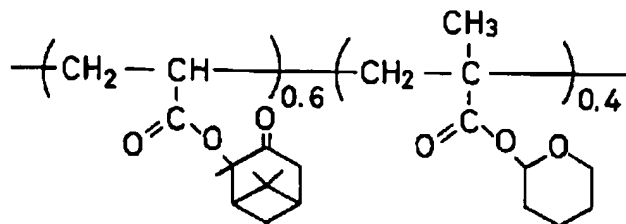
[Formula 38]



比較アクリレートポリマー A

The compound (J) was mixed to 0.6 mols and the compound (G) was mixed to 0.4 mols and tetrahydrofuran (THF) 200g. Then, azo isobutyl nitril (azobisisobutironitoriru) 2g was added, it heated at 60 degrees C for 36 hours, and the comparison acrylate polymer B of average molecular weight 10000 [about] was obtained by reaction mixture being dropped at a hexane. the structure expression of comparison acrylate polymer B -- with, it is shown in DO

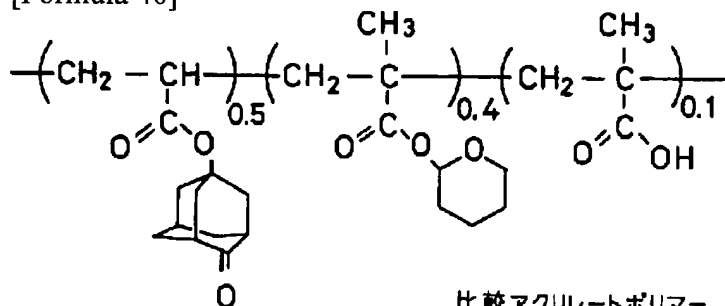
[Formula 39]



比較アクリレートポリマー B

0.5 mols and the compound (G) were mixed to 0.4 mols, and 0.1 mols of methacrylic acids were mixed for the compound (E) to tetrahydrofuran (THF) 200g. Then, azo isobutyl nitril (azobisisobutyronitrile) 2g was added, it heated at 60 degrees C for 36 hours, and comparison acrylate polymer C (average molecular weight 8000 [about]) was obtained by reaction mixture being dropped at a hexane. The structure expression of comparison acrylate polymer C is shown below.

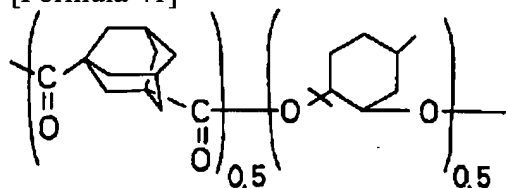
[Formula 40]



比較アクリレートポリマー C

0.05 mols of <composition of comparison ester polymer> adamantane dicarbonyl chloride were dissolved in THF, and 0.05 mols of . menthonaphthene diols were added to this. Temperature was maintained at the room temperature, and was stirred and the THF solution of a 0.1-mol triethylamine was dropped gradually. After ****(ing) for 2 hours and stirring at a room temperature after that for further 2 hours, reaction mixture was carried out the ** exception. Reaction mixture was dropped underwater gradually, the precipitation which deposited was further reprecipitated with the water-acetone system solvent, and comparison ester oligomer D was obtained. The structure expression of comparison ester polymer D is shown below.

[Formula 41]



比較エステルポリマー D

beta 1 naphthol novolak of the <composition of dissolution retardant> 0.1-mol naphthol equivalent was dissolved in THF, and the t-butoxycarbonyl-ized naphthol novolak (tBocNN) of molecular weight 3000 was compounded by mixing reaction mixture with water and extracting with ethyl acetate, after stirring at sufficient quantity of G t-butyl 2 carbonate and a room temperature under the existence of 0.1 mols of sodium hydrides for 6 hours. In addition, the rates of introduction of the t-butoxycarbonyl in tBocNN were 100-mol% of all hydroxyl groups here.

[0079] The sodium hydride of an equimolecular amount was added to malonic-acid tert butyl in THF, the bromomethyl adamantanyl ketone was added, and it ****(ed) for 3 hours. The generated salt was carried out the furnace exception, the solution was condensed, and II tert butyl 2-(1-adamantanyl) (carbonylmethyl) malonate (ADTB) was obtained.

[0080] 1-naphthol was condensed with the glyoxylic acid under the oxalic acid catalyst, and the novolak compound was obtained. This was dissolved in the dihydropyran, the hydrochloric acid of the amount of catalysts was added, and the pyranyl-ized novolak compound (NV4THP) was obtained.

as the high molecular compound compounded as <formation of manufacture [of a resist] and resist pattern> **** of was done, a dissolution retardant, and a photo-oxide generating agent -- the product made from green chemistry -- TPS-105 or ** NAI-105 were dissolved in a cyclohexanone (polyester system) or PGMEA (acrylic) according to prescription shown in Table 1 and 2, and the varnish of the resist of examples 1-9 was prepared

[Table 1]

	ポリマーまたはオリゴマー 記号 (%)	添加剤記号 (%)	酸発生剤 (%)
実施例 1	共重合体 1 (99)		TPS-105 (1)
実施例 2	共重合体 1 (79)	t BocNN (20)	TPS-105 (1)
実施例 3	共重合体 2 (99)		TPS-105 (1)
実施例 4	共重合体 3 (99)		TPS-105 (1)
実施例 5	エステルオリゴマー 4 (99)		TPS-105 (1)
実施例 6	エステルオリゴマー 4 (79)	ADTB (20)	NAI-105 (1)
実施例 7	エステルオリゴマー 4 (79)	NV4THP (20)	NAI-105 (1)
実施例 8	エステルオリゴマー 5 (99)		NAI-105 (1)
実施例 9	エステルオリゴマー 6 (89)		TPS-105 (1)

the varnish of the resist which blended TPS-105 as a photo-oxide generating agent as a comparison resist on the other hand -- combining -- Table 2 -- like -- varnish manufacture of the examples 1-4 of comparison -- it carried out

[Table 2]

	ポリマー又はオリゴマー記号 (%)	添加剤記号 (%)	酸発生剤 (%)
比較例 1	比較アクリレートポリマー A (99)		TPS-105 (1)
比較例 2	比較アクリレートポリマー B (99)		TPS-105 (1)
比較例 3	比較アクリレートポリマー C (99)		TPS-105 (1)
比較例 4	比較アクリレートポリマー D (99)		TPS-105 (1)

Subsequently, the rotation application of the varnish of these resists was carried out on the silicon wafer, respectively, the resist film with a thickness of 0.3 micrometers was formed, and a predetermined pattern light was exposed on the resist film front face using the stepper of NA0.55 which used ArF excimer laser light with a wavelength of 193nm as the light source. Then, after performing ** 1 king processing for 2 minutes at 110 degrees C, the exposure section was alternatively dissolved and removed by 2.38% of tetramethyl-ammonium-hydroxide solution (TMAH) MAH, and the mixed solution of isopropyl alcohol, and the resist pattern of a positive type was formed. The developer concentration at this time and sensitivity, and resolution are shown in Table 3.

[Table 3]

	感度 (mJ/cm ²)	解像性 (μm)	問題点など
実施例 1	5	0.15	良好
実施例 2	15	0.15	良好
実施例 3	10	0.15	良好
実施例 4	7	0.14	良好
実施例 5	14	0.15	良好
実施例 6	12	0.14	良好
実施例 7	22	0.15	良好
実施例 8	15	0.14	良好
実施例 9	20	0.15	良好
比較例 1	22	0.35	微細パターン形成不能
比較例 2	10	0.19	パターン剥がれ大
比較例 3	7	0.17	剥がれ大、現像液希薄
比較例 4	3	0.15	パターン剥がれ大

In the resist of examples 1-9, it turns out that the good resist pattern of a definition is formed by each by high sensitivity, and it excels also with the transparency over light with a wavelength of 193nm, and alkali development nature as shown in Table 3. On the other hand, by the resist of the examples 1-3 of comparison, it also turns out that the good resist pattern of a definition is not formed, and it turns out that there are problems -- it is further easy to separate.

[0081] Furthermore, about these resists, the etch rate by CF₄ plasma was measured and the dry etching resistance was evaluated. Consequently, when the etch rate of the resist which uses polyhydroxy styrene resin as a ** 1 SU resin was set to 1.0, the etch rate of the examples 1 and 4 of comparison was common, and it was checked that the etch rates of the resist of examples 1 and 9 are 0.9-1.2 to bad one about in 1.4 to 1.6, and the etch rate of the resist of 1.0-1.3 and the examples 2 and 3 of comparison has dry etching resistance with high all.

(An example 10 the example 5 of example 18 comparison - example 9)

the inside of the acetic-acid-acetic-anhydride solution of CrO₃ which is an oxidizer in one mol of <composition of raw material (adamantane compound which has RAKUTONIRU machine (monomer)) > [composition of compound (a) and compound (b)] 2-adamantyl ketones -- heating churning -- carrying out -- after a 8-hour reaction and reaction mixture -- neutralizing -- the poly hydroxylation compound of an adamantyl ketone -- the mixture was obtained When this mixture was isolated preparatively by the high performance chromatography, 1-hydroxy-4-ADAMANTANON (compound (a)), and 1 and 3 dihydroxy-6-ADAMANTANON (compound (b)) were obtained.

Similarly, it oxidized, the [composition of compound (c)] 1 and 3-dicarboxy adamantane was isolated preparatively, and 1 and 3-dicarboxy-6-ADAMANTANON (C) was obtained.

[Composition of compound (d)] compound (c) was dissolved in THF, the rotary flow reaction of the thionyl chloride of an excessive amount was carried out for 4 hours, surplus thionyl chloride and the solvent were distilled off, and the acid-chloride compound (compound (d)) of a compound (c) was obtained.

[Composition of compound (a')] compound (a) was dissolved in the dichloromethane, the meta-chloro perbenzoic acid was added, and it stirred at the room temperature for 1 hour. It processed by the diazomethane and lactone (compound (a')) was obtained.

[Composition of compound (b')] compound (b) was dissolved in the dichloromethane, it processed by . diazomethane which added the meta-chloro perbenzoic acid and was stirred at the room temperature for 1 hour, and lactone (compound (b')) was obtained.

Similarly, it oxidized, the [composition of compound (c')] 1 and 3-dicarboxy adamantane was isolated preparatively, and lactone (compound (c')) was obtained.

[0082] [Composition of compound (d')] compound (c) was dissolved in THF, the rotary flow reaction of the thionyl chloride of an excessive amount was carried out for 4 hours, surplus thionyl chloride and the solvent were distilled off, and the acid-chloride compound (compound (d')) of a compound (c) was obtained.

[composition of Compound e] compound (a) -- the inside of THF -- dissolving -- etc. -- it agitated with the acrylic-acid chloride of a mol, and at the room temperature, the triethylamine of an excessive amount

was dropped and it agitated 3H The depositing salt was carried out the ** exception, the solution was condensed, and the acrylic ester (a compound (e), R= acryloyl machine of a general formula (3)) of a compound (a') was obtained.

[composition of compound (f)] compound (b') -- the inside of THF -- dissolving -- etc. -- it agitated with the acrylic-acid chloride of a mol, and at the room temperature, the triethylamine of an excessive amount was dropped and it agitated 3H The depositing salt was carried out the ** exception, the solution was condensed, and the acrylic ester (Compound f, R= acryloyl machine of a general formula (4)) of a compound (b') was obtained.

[Composition of compound (g)] dihydropyran was added to the methacrylic acid by the acid catalyst, and tetrahydropiranyl methacrylate (compound (g)) was obtained.

The desalting reaction of [composition of compound (h)] 1-ADAMANTA Norian and the acrylic-acid chloride was carried out by the basic catalyst, and adamantyl acrylate (compound (h)) was obtained.

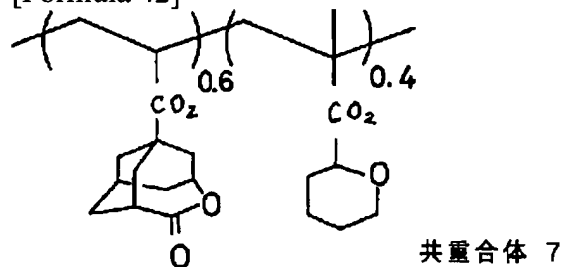
[0083] Moreover, the Aldrich reagent was used for a methacrylic acid, a menthonaphtene diol, 1, and 3 dicarboxyl adamantane as it was.

[composition of compound (I)] 2-methyl-2-ADAMANTA Norian -- the inside of a methylene chloride -- dissolving -- etc. -- it agitated with the acrylic-acid chloride of a mol, and at the room temperature, the triethylamine of an excessive amount was dropped and it agitated 3H The depositing salt was carried out the ** exception, the solution was condensed, and the acrylic ester (compound (i)) of 2 methyl 2 ADAMANTA Norian was obtained.

[composition of compound (j)] hydroxy PINANON -- THF -- dissolving -- etc. -- it agitated with the acrylic-acid chloride of a mol, and at the room temperature, the triethylamine of an excessive amount was dropped and it agitated 3H The depositing salt was carried out the ** exception, the solution was condensed, and the acrylic ester (comparison monomer j) of hydroxy PINANON was obtained.

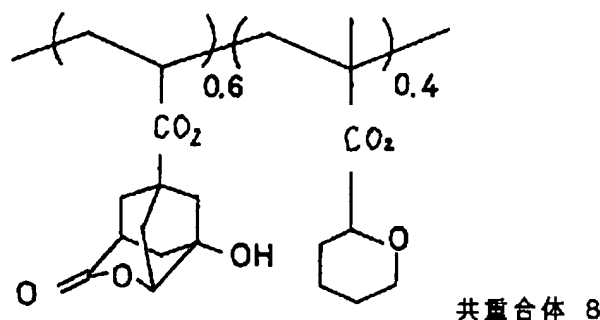
The <composition of resin> compound (e) was mixed to 0.6 mols, and the compound (g) was mixed to 0.4 mols and tetrahydrofuran (THF) 200g. Then, azo isobutyl nitril (azobisuisobutironitoriru) 2g was added, it heated at 60 degrees C for 36 hours, and the average-molecular-weight about 7000 copolymer 7 was obtained by reaction mixture being dropped at a hexane. The structure expression of a copolymer 7 is as being shown below.

[Formula 42]



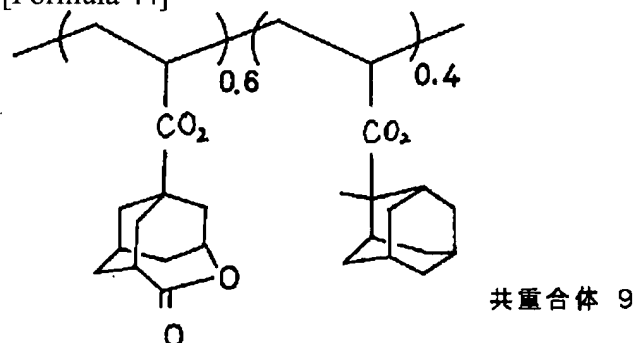
The compound (f) was mixed to 0.6 mols and the compound (g) was mixed to 0.4 mols and tetrahydrofuran (THF) 200g. Then, azo isobutyl nitril (azobisuisobutironitoriru) 2g was added, it heated at 60 degrees C for 36 hours, and the average-molecular-weight about 8000 copolymer 8 was obtained by reaction mixture being dropped at a hexane. The structure expression of a copolymer 8 is as being shown below.

[Formula 43]



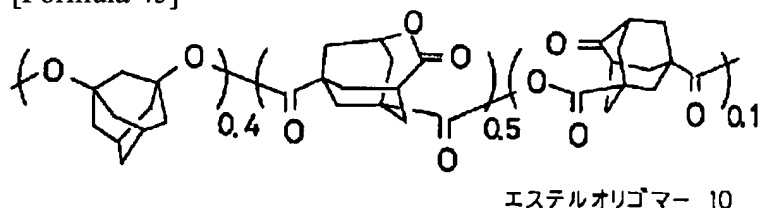
The compound (e) was mixed to 0.6 mols and the compound (i) was mixed to 0.4 mols and tetrahydrofuran (THF) 200g. Then, azo isobutyl nitril (azobisisobutyronitrile) 2g was added, it heated at 60 degrees C for 36 hours, and the average-molecular-weight about 5000 copolymer 9 was obtained by reaction mixture being dropped at a hexane. The structure expression of a copolymer 9 is as being shown below.

[Formula 44]



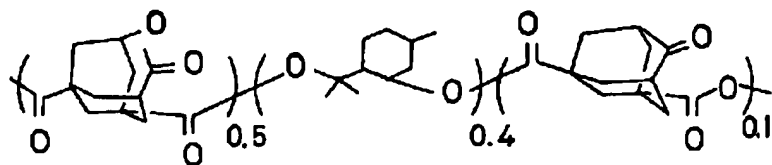
a compound (b') -- 0.05 mols -- THF -- dissolving -- a compound (d) -- 0.040 mols -- in addition, 0.010 mols (c) of compounds were added further Temperature was maintained at the room temperature, and was stirred and the THF solution of a 0.1-mol triethylamine was dropped gradually. After agitating for 2 hours and agitating at a room temperature after that for further 2 hours, reaction mixture was carried out the ** exception. Reaction mixture was dropped underwater gradually, the precipitation which deposited was reprecipitated further, and ester oligomer (polyacid anhydride ****) 10 was obtained. It was average molecular weight 4000. The structure expression of ester oligomer 10 is shown below.

[Formula 45]



a compound (d') -- 0.05 mols -- THF -- dissolving -- a menthonaphtene diol -- 0.040 mols -- in addition, 0.010 mols (C) of compounds were added further Temperature was maintained at the room temperature, and was stirred and the THF solution of a 0.1-mol triethylamine was dropped gradually. After agitating for 2 hours and agitating at a room temperature after that for further 2 hours, reaction mixture was carried out the ** exception. Reaction mixture was dropped underwater gradually, the precipitation which deposited was reprecipitated further, and ester oligomer (polyacid anhydride ****) 11 was obtained. Average molecular weight was 3500. The structure expression of ester oligomer 11 is shown below.

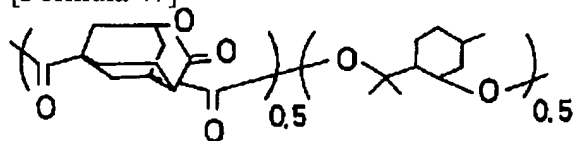
[Formula 46]



エステルオリゴマー 11

0.05 mols were dissolved for the compound (d') in THF, and 0.050 mols were added for the menthonaphthene diol to this. Temperature was maintained at the room temperature, and was stirred and the THF solution of a 0.1-mol triethylamine was dropped gradually. After agitating for 2 hours and agitating at a room temperature after that for further 4 hours, reaction mixture was carried out the ** exception. Reaction mixture was dropped underwater gradually, the precipitation which deposited was reprecipitated further, and ester oligomer 12 was obtained. Average molecular weight was 3000. The structure expression of ester oligomer 12 is shown below.

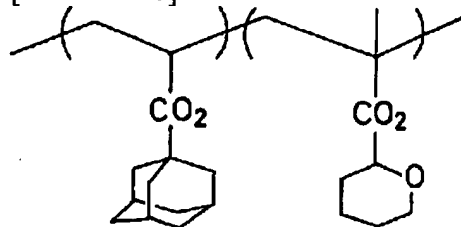
[Formula 47]



エステルオリゴマー 12

It reacted for 40 hours, having used azobisisobutyronitrile (ten-mol %) as the initiator for tetrahydropiranyl methacrylate (compound (G)) in THF having used [composition of comparison acrylate polymer] adamantyl acrylate (compound (H)) as 0.6 mols, 0.4 mols were dropped into the hexane, and comparison acrylate polymer E was obtained. The structure expression of comparison acrylate polymer E is shown below.

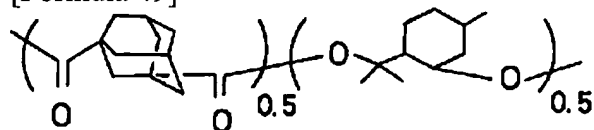
[Formula 48]



比較アクリレートポリマー E

0.05 mols of [composition of comparison ester oligomer] adamantane dicarbonyl chloride were dissolved in THF, and 0.05 mols of menthonaphthene diols were added to this. Temperature was maintained at the room temperature, and was agitated and the THF solution of a 0.1-mol triethylamine was dropped gradually. After agitating for 2 hours and agitating at a room temperature after that for further 2 hours, reaction mixture was carried out the ** exception. Reaction mixture was dropped underwater gradually, the precipitation which deposited was further reprecipitated with the water-acetone system solvent, and comparison ester oligomer F was obtained. The structure expression of comparison ester polymer F is shown below.

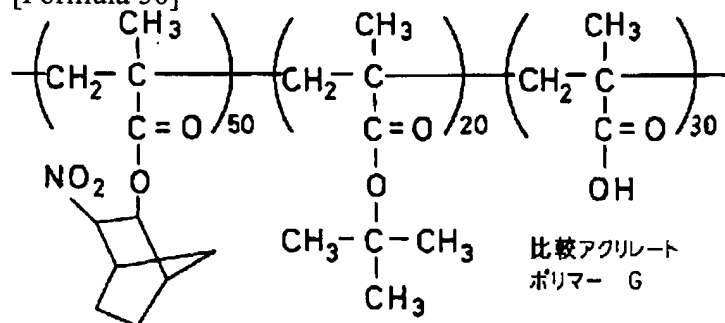
[Formula 49]



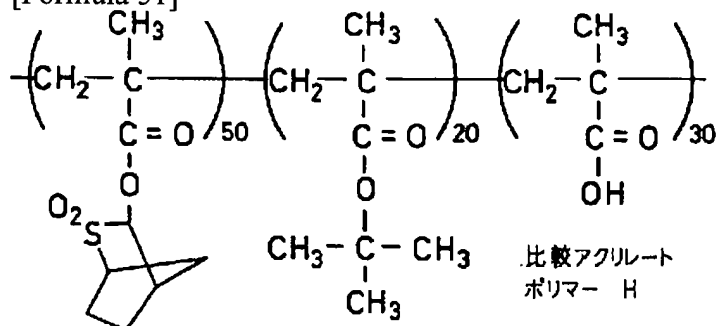
比較エステルポリマー F

The comparison acrylate polymer G shown with the following structure expression and the comparison acrylate polymer H, and the comparison acrylate polymer I which are indicated by the [comparison acrylate polymer] publication-number 10-No. 3169 official report were prepared.

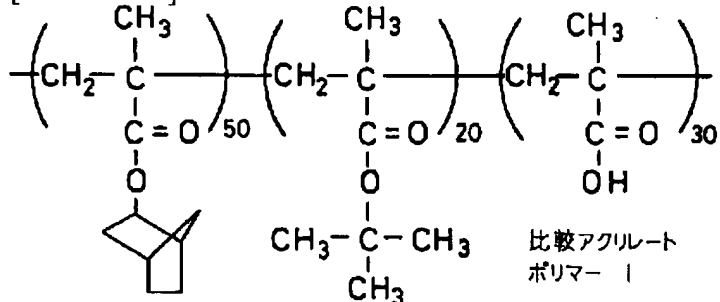
[Formula 50]



[Formula 51]



[Formula 52]



as the high molecular compound compounded as [formation of manufacture [of a resist] and resist pattern] **** was carried out, a dissolution retardant, and a photo-oxide generating agent -- the product made from green chemistry -- TPS-105 or ** NAI-105 were dissolved in a cyclohexanone (polyester system) or PGMEA (acrylic-ester system) according to prescription shown in Table 4, and the varnish of the resist of examples 10-18 was prepared

[Table 4]

	ポリマーまたはオリゴマー 記号 (%)	添加剤記号 (%)	酸発生剤 (%)
実施例 10	共重合体 7 (99)		TPS-105 (1)
実施例 11	共重合体 7 (79)	t BocNN (20)	TPS-105 (1)
実施例 12	共重合体 8 (99)		TPS-105 (1)
実施例 13	共重合体 9 (99)		TPS-105 (1)
実施例 14	エステルオリゴマー 10 (99)		TPS-105 (1)
実施例 15	エステルオリゴマー 10 (79)	ADTB (20)	NAI-105 (1)
実施例 16	エステルオリゴマー 10 (79)	NV4THP (20)	NAI-105 (1)
実施例 17	エステルオリゴマー 11 (99)		NAI-105 (1)
実施例 18	エステルオリゴマー 12 (99)		TPS-105 (1)

On the other hand, the varnish of the resist which blended TPS-105 as a photo-oxide generating agent as a comparison resist was combined, and as shown in Table 5, the varnish of the examples 5-9 of comparison was prepared.

[Table 5]

	ポリマー又はオリゴマー記号 (%)	添加剤記号 (%)	酸発生剤 (%)
比較例 5	比較アクリレートポリマー E (99)		TPS-105 (1)
比較例 6	比較アクリレートポリマー F (99)		TPS-105 (1)
比較例 7	比較アクリレートポリマー G (99)		TPS-105 (1)
比較例 8	比較アクリレートポリマー H (99)		TPS-105 (1)
比較例 9	比較アクリレートポリマー I (99)		TPS-105 (1)

Subsequently, the rotation application of the varnish of these resists was carried out on the silicon wafer, respectively, the resist film with a thickness of 0.3 micrometers was formed, and a predetermined pattern light was exposed on the resist film front face using the stepper of NA0.55 which used ArF excimer laser light with a wavelength of 193nm as the light source. Then, after performing baking processing for 2 minutes at 110 degrees C, the exposure section was alternatively dissolved and removed by 2.38% of tetramethyl-ammonium-hydroxide solution (TMAH) MAH, and the mixed solution of isopropyl alcohol, and the resist pattern of a positive type was formed. The developer concentration at this time and sensitivity, and resolution are shown in Table 6.

[Table 6]

	感度 (mJ/cm ²)	解像性 (μm)	問題点など
実施例 10	5	0.15	良好
実施例 11	15	0.15	良好
実施例 12	10	0.15	良好
実施例 13	7	0.14	良好
実施例 14	14	0.15	良好
実施例 15	12	0.14	良好
実施例 16	22	0.15	良好
実施例 17	15	0.14	良好
実施例 18	20	0.15	良好
比較例 5	22	0.35	微細パターン形成不能
比較例 6	10	0.19	パターン剥がれ大
比較例 7	13	0.35	微細パターン形成不能
比較例 8	20	0.35	微細パターン形成不能
比較例 9	13	0.20	パターン剥がれ大

In the resist of examples 10-18, the good resist pattern of a definition is formed by each by high

sensitivity, and it turns out that it excels also with the transparency over light with a wavelength of 193nm, and alkali development nature as shown in Table 6. On the other hand, by the resist of the examples 5-9 of comparison, it also turns out that the good resist pattern of a definition is not formed, and it turns out that there are problems -- it is further easy to separate. .

[0084] Furthermore, about these resists, the etch rate by CF₄ plasma was measured and the dry etching resistance was evaluated. Consequently, when the etch rate of the resist which uses polyhydroxy styrene resin as a base resin was set to 1.0, the etch rate of the examples 5 and 6 of comparison was common, and it was checked to the thing with the etch rate of the resist of 1.0-1.3 and the examples 7, 8, and 9 of comparison bad at 1.4 to about 1.6 that the etch rates of the resist of examples 10-18 are 0.9-1.2, and have dry etching resistance with high all.

[0085]

[Effect of the Invention] It becomes possible to have high dry etching resistance, while the transparency over short wavelength light is excellent according to this invention, as explained in full detail above, and to realize the photosensitive constituent which is a definition in alkali development and which can stroke good and can form a resist pattern with high adhesion.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-122294
(P2000-122294A)



(43) 公開日 平成12年4月28日 (2000.4.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1
7/032		7/032	
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願平11-70591
(22) 出願日 平成11年3月16日 (1999.3.16)
(31) 優先権主張番号 特願平10-225747
(32) 優先日 平成10年8月10日 (1998.8.10)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003078
株式会社東芝
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(72) 発明者 後河内 透
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内
(72) 発明者 信田 直美
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内
(74) 代理人 100081732
弁理士 大胡 典夫 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性組成物及びパターン形成方法

(57) 【要約】

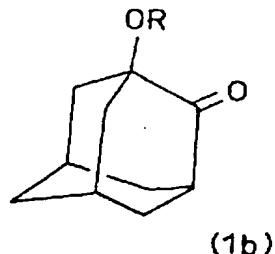
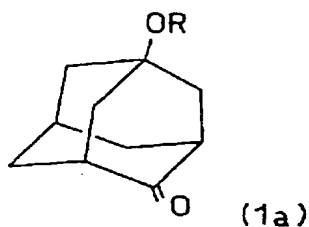
【課題】 短波長光に対する透明性が優れるとともに高いドライエッチング耐性を備え、かつアルカリ現像で解像性の良好で密着性の高いレジストパターンを形成することができる感光性組成物を提供する。

【解決手段】 本発明は、5員環、6員環、及び7員環からなる群より選ばれる少なくとも2つ以上の環の組み合わせよりなる有橋脂環式骨格を構造中に含む樹脂と、光酸発生剤とを少なくとも含む感光性組成物であって、前記樹脂における有橋脂環式骨格内を構成する少なくとも1つの炭素が二重結合を介して酸素と結合していることを特徴とする感光性組成物である。

【特許請求の範囲】

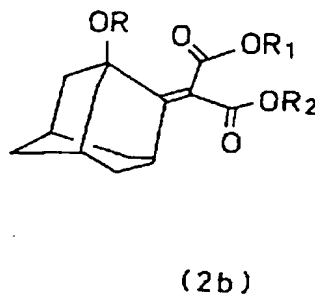
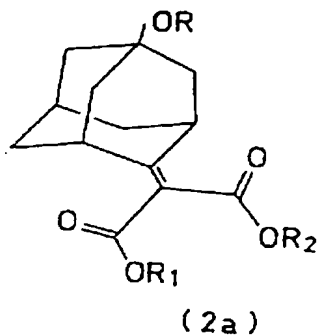
【請求項1】 5員環、6員環、及び7員環からなる群より選ばれる少なくとも2つ以上の環の組み合わせよりなる有橋脂環式骨格を構造中に含む樹脂と、光酸発生剤とを少なくとも含む感光性組成物であって、前記樹脂における有橋脂環式骨格を構成する少なくとも1つの炭素が二重結合を介して酸素と結合していることを特徴とする感光性組成物。

【請求項2】 前記樹脂は、5員環、6員環、及び7員環からなる群より選ばれる少なくとも2つ以上の環の組*10



(ただしここでRはアクリロイル基又はメタクリロイル基を示す。) ※【化2】

※20



(ただしRはアクリロイル基又はメタクリロイル基を示し、R1及びR2はアルキル基又は酸分解性基を示す。)

【請求項4】 前記樹脂の前記有橋脂環式骨格を構成する環の少なくとも1つがラクトン環であることを特徴とする請求項1記載の感光性組成物。

【請求項5】 前記樹脂は、5員環、6員環、及び7員環からなる群より選ばれる少なくとも2つ以上の環の組み合わせよりなる有橋脂環式骨格を有するアクリル酸エステル化合物又はメタクリル酸エステル化合物からなるモノマーから重合される単位を含むことを特徴とする請求項4記載の感光性組成物。

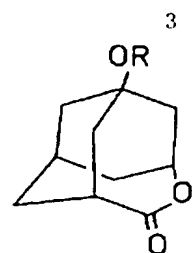
【請求項6】 前記樹脂は、少なくとも下記一般式(3a)、(3b)、(3c)、(4)のいずれかに示される少なくとも1種の化合物から重合され単位を含むことを特徴とする請求項5記載の感光性組成物。

【化3】

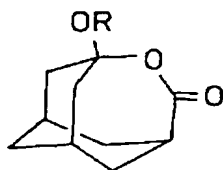
*み合わせよりなる有橋脂環式骨格を有するアクリル酸エステル化合物又はメタクリル酸エステル化合物からなるモノマーから重合される単位を含むことを特徴とする請求項1記載の感光性組成物。

【請求項3】 前記樹脂は、少なくとも下記一般式(1a)、(1b)、(2a)、(2b)のいずれかに示される少なくとも1種の化合物から重合される単位を含むことを特徴とする請求項2記載の感光性組成物。

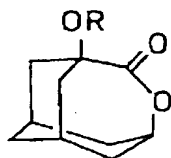
【化1】



(3a) *



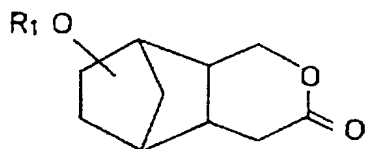
(3b) *



(3c)

(ただしここでRはアクリロイル基又はメタクリロイル基を示す。)

【化4】



(4) *

(ただしここでR1はアクリロイル基又はメタクリロイル基を示す。)

【請求項7】 前記樹脂は、ポリエステル、ポリ酸無水物のうち少なくとも一種であることを特徴とする請求項1記載の感光性組成物。

【請求項8】 前記樹脂は、共重成分として酸で有橋脂環を脱離しカルボン酸を生成しうるモノマーを用いたものであることを特徴とする請求項1記載の感光性組成物。

【請求項9】 前記樹脂は、共重成分として水に対する溶解性が0.1g/水1g以下であるモノマーを用いたものであることを特徴とする請求項1記載の感光性組成物。

【請求項10】 基板上にレジスト膜を形成し、化学放射線で、露光後、加熱し、さらにアルカリ水溶液によって現像することによってパターンを形成するパターン形成方法において、レジストが請求項1記載の感光性組成物を用いることを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体素子などの

製造工程における微細加工に用いられる感光性組成物及びパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 LSIを始めとする電子部品の製造プロセスでは、フォトリソグラフィーを利用した微細加工技術が採用されている。すなわち、まず感光性組成物を基板などの上に塗布してレジスト膜を成膜し、次いで得られたレジスト膜に対してパターン光の露光を行なった後、アルカリ現像等の処理を施してレジストパターンを形成する。続いて、このレジストパターンを耐エッチングマスクとして露出した基板などの表面をドライエッチングすることで、微細な幅の線や開孔部を形設し、最後にレジスト膜をアッシング除去するというものである。

【0003】 したがって、ここで用いられるレジスト膜には、一般に高いドライエッチング耐性が求められる。こういった観点から、レジストとしてこれまでは芳香族化合物を含有する感光性組成物が広く用いられてきており、具体的にはアルカリ可溶性であるフェノール樹脂などをベース樹脂としたものが数多く開発されている。

【0004】 一方LSIなどの高密度集積化に伴い、上述したような微細加工技術は近年サブクォーターミクロンオーダーにまで及んでおり、今後こうした微細化はさらに顕著になることが予想されている。このため、フォトリソグラフィーにおける光源の短波長化が進行しており、現在波長193nmのArFエキシマレーザ光や波長218nmのYAGレーザの5倍高調波光による微細なレジストパターンの形成が試みられている。

【0005】 しかしこれまでに一般的であったフェノール樹脂をベース樹脂とした感光性組成物では、上述した通りの短波長光に対してベンゼン核での光吸収が大きい傾向がある。したがってレジストパターンを形成しようとすると、露光時にレジスト膜の基板側にまで光を充分に到達させることが難しく、結果的にパターン形状の良好なパターンを高感度、高精度で形成することは困難であった。

【0006】 このような背景を受け、ArFエキシマレーザ光やYAGレーザの5倍高調波光を用いたフォトリソグラフィーにも適した透明性の高い感光性組成物の開発が強く望まれている。

【0007】 最近はこのような点からフェノール樹脂などの芳香族化合物にかわり脂環式化合物を用いた感光性組成物が注目されており、例えば特開平4-39665号公報には、ドライエッチング耐性、短波長光に対する透明性とも良好な感光性組成物のベース樹脂として、有橋脂環式化合物であるアダマンタン骨格を有する化合物と、溶解性を付与する他のアクリル酸エステル系化合物と共重合させた重合体を用い、アルカリ現像でレジストパターンを形成した例が示されている。また、特開平7-199467号公報には有橋脂環式化合物であるトリシクロデカニル構造を有する化合物を用いた感光性組成

物が知られている。

【0008】しかしながら、これら脂環式化合物をベース樹脂とする感光性組成物をレジストとしてアルカリ現像でレジストパターンを形成する場合、アダマンタン骨格やトリシクロデカニル構造のような脂環構造は疎水性が大変大きいため、溶解性基、例えばカルボン酸基との間でアルカリ溶解性が大きく相違し、様々な問題が発生する。

【0009】例えば、現像時にレジスト膜の所定の領域の溶解・除去が不均一なものとなり解像性の低下を招く一方、レジストパターンの現像後の膨潤からくる解像性低下や、レジスト膜が残存するはずの領域でも部分的な溶解が生じてクラックや表面あれが生じる。また、レジスト膜と基板との界面にアルカリ溶液が浸透して、レジストパターンが剥離することもしばしばある。さらに、重合体において脂環構造を有する部分と溶解性基例えばカルボン酸基部分との相分離が進みやすく、均一なレジスト液が調製され難い上、その塗布性も充分ではない。

【0010】これらの脂環式化合物の疎水性を減少するために、脂環式化合物に、マイルドな酸性置換基を導入したり（特開平9-120162号公報）、OH基を有する置換基（特開平7-252324号公報）、ニトロ基やスルフォニル基を導入した例（特開平10-3169号公報）が知られており、これらの何れの化合物においても、溶解性および密着性がかなり改善されることが知られてきている。

【0011】しかしながら、OH基は、レジストパターンにおける膨潤を引き起こしやすくなる、また、レジスト中の他の置換基と縮合してネガ化しやすいという欠点があり、一方他の置換基は、酸素原子を2つ以上有し、またエッチングガスとの反応性が高いため、ドライエッチング耐性の低下を生じる場合が多いことがわかってきている。

【0012】また、特開平10-171120号公報に示される主鎖分解型脂環レジスト材料も、密着性に若干の問題があった。これを改良すべく脂環に多数のOH基を導入すると、樹脂が架橋して3次元化するために溶解性の低下を引き起こすという問題があった。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、従来の感光性組成物における上記の如くの問題を解決して、短波長光に対する透明性が優れるとともに高いドライエッチング耐性を備え、かつアルカリ現像でき、密着性、解像性の良好なレジストパターンを形成することができる感光性組成物及びパターン形成方法を提供することを目的としている。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、5員環、6員環、及び7員環からなる群より選ばれる少なくとも2つ以上の環の組み合わせよりなる有橋脂環式骨格を構造中

に含む樹脂と、光酸発生剤とを少なくとも含む感光性組成物であって、前記樹脂における有橋脂環式骨格を構成する少なくとも1つの炭素が二重結合を介して酸素と結合していることを特徴とする感光性組成物である。

【0015】また、本発明は、基板上にレジスト膜を形成し、化学放射線で、露光後、加熱し、さらにアルカリ水溶液によって現像することによってパターンを形成するパターン形成方法において、レジストとして前記感光性組成物を用いることを特徴とするパターン形成方法である。

【0016】すなわち、本発明においては、感光性組成物のベース樹脂として、5員環、6員環、及び7員環からなる群より選ばれる少なくとも2つ以上の環の組み合わせよりなる有橋脂環式骨格（以下「有橋脂環式骨格」とする）を構造中に含むものを用いている。それにより感光性組成物のドライエッチング耐性、短波長光に対する透明性を両立させている。

【0017】また、前記有橋脂環式骨格を構成する炭素の少なくとも1つの炭素が二重結合を介して酸素と結合している、すなわち前記有橋脂環式骨格に $C=O$ が導入されている。それにより感光性組成物のアルカリ溶解性やドライエッチング耐性、密着性、解像性の向上を図るものである。

【0018】樹脂中の有橋脂環式骨格に $C=O$ を導入した樹脂を用いると、従来技術に記したOH基を有する置換基を導入した場合に類似した親水性を付与する事ができ、かつOH基を有する置換基を導入した場合のように反応性に富まないため、副反応によるネガ化反応が生じにくい。さらには水に対して膨潤しにくいので望ましいものとなる。また、ニトロ基やスルフォニル基を導入した場合はドライエッチング耐性の低下を引き起こしやすいが $C=O$ を導入した場合は比較的高いドライエッチング耐性を示す。

【0019】

【発明の実施の形態】<樹脂>以下に本発明の感光性組成物に係る樹脂について説明する。

【0020】本発明の感光性組成物中の基本となる樹脂は、5員環、6員環、及び7員環からなる群より選ばれる少なくとも2つ以上の環の組み合わせよりなる有橋脂環式骨格（以下、「有橋脂環式骨格」とする。）を構造中に含む。

【0021】前記有橋脂環式骨格は同じ員数を有する脂環の組み合わせであってもよいし、あるいは異なる員数を有する脂環の組み合わせであってもよい。また、前記有橋脂環式骨格を構成する元素は炭素以外に酸素、硫黄、窒素などの元素を含んでいてもよい。

【0022】前記有橋脂環式骨格としては、具体的には、ノルボルニル環、アダマンチル環、ジシクロペンタン環、トリシクロデカン環、テトラシクロドデカン環、ボルネン環、デカヒドロナフタレン環、ポリヒドロアント

ラセン環、トリシクレン、コレステリック環などのステロイド骨格、タンジュウサン、ジギタロイド類、ショウノウ環、イソショウノウ環、セスキテルペン環、サントン環、ジテルペン環、トリテルペン環、ステロイドサポニン類などが例示される。

【0023】本発明に係る樹脂は、前記有橋脂環式骨格を構造中に含み、かつ前記有橋脂環式骨格を構成する少なくとも1つの炭素が二重結合を介して酸素と結合し、すなわち $C=O$ となっている。

【0024】本発明に係る樹脂は $C=O$ の量が感光性組成物の固形分中40重量%以上となるように各成分が配合されることが望ましい。これは40重量%未満であるとアルカリ現像で解像性と密着性の良好なレジストパターンを得ることが困難となる上、得られるレジストパターンのドライエッチング耐性が低下する恐れがあるためである。

【0025】さらに本発明に係る樹脂は、構造中に前記有橋脂環式骨格を含み、かつ前記有橋脂環式骨格を構成する環の少なくとも1つがラクトン環であるものであってもよい。すなわち、環内に $-C(=O)-O-$ を含むものである。

【0026】このようなラクトン環を有する有橋脂環式骨格を有することで、そのアルカリ溶解性やドライエッチング耐性、密着性のさらなる向上を図ることができる。

【0027】樹脂の有橋脂環式骨格がラクトン環であると、従来技術に記したOH基を有する置換基、スルホン基、あるいはニトロ基を導入した場合より高い親水性を付与する事ができる。かつOH基を有する置換基を導入した場合のように反応性に富まないため、副反応によるネガ化反応が生じにくい。

【0028】この場合、樹脂のラクトニル基の量が、樹脂中の30モル%以上となるように各成分が配合されることが好ましい。これは、30モル%未満だとアルカリ現像で解像性と密着性の良好なレジストパターンを形成することが困難となるうえ、得られるレジストパターンの密着性が低下する傾向もあるためである。

【0029】本発明に係る樹脂は、例えば次の(イ)、(ロ)の方法で得ることができる。

(イ) まず、前記有橋脂環式骨格を有する脂環式化合物の一部の炭素を強力な酸化剤を作用させることによって酸化せしめる。それにより前記有橋脂環式骨格中のメチレン炭素が酸化され、 $C=O$ が導入された前記有橋脂環式骨格を有する脂環式化合物(脂環式化合物(A))が得られる。

【0030】さらに酸化剤を作用させることによって、酸化せしめると環内に $-O-$ が導入され有橋脂環式骨格がラクトン環となった前記有橋脂環式骨格を有する脂環

式化合物(脂環式化合物(B))が得られる。

【0031】次に、前記脂環式化合物(A)又は(B)をモノマーとして、あるいは脂環式化合物(A)又は(B)に、後工程の重合で結合部分として作用する基を導入した、脂環式化合物(A)又は(B)の誘導体をモノマーとしてこれを単重合あるいは他のモノマーと共重合することにより本発明に係る樹脂を得ることができる。

【0032】(ロ) 前記有橋脂環式骨格を有する樹脂の一部の炭素を強力な酸化剤を作用させることによって酸化せしめることにより本発明に係る樹脂を得ることができる。

【0033】上記(イ)に記載した重合方法としては具体的に次の[1]、[2]が挙げられる。

[1] 本発明に係る樹脂を合成するためのモノマーである、脂環式化合物(A)又は(B)、あるいはその誘導体として重合性二重結合を有する化合物を用い、ラジカル重合やアニオン重合、カチオン重合やチーグラーナッター触媒下で重合させる。一般に、主鎖に脂環族を有するような重合性二重結合を有するモノマーは、チーグラーナッター触媒を用いて重合する方が高分子量のポリマーを得ることができる。しかし、本発明に係る樹脂は、樹脂の分子量が低くても、製膜さえできれば何等問題ないため、ラジカル重合などの簡便な手法を用いて重合し、低分子量化合物と高分子量化合物の混合した状況で用いても良い。

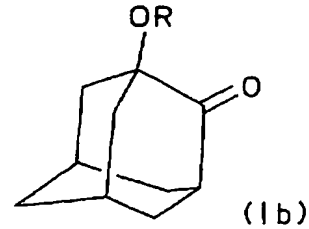
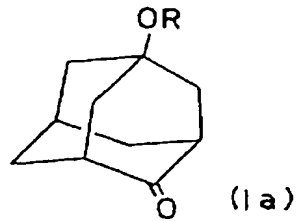
【0034】上記重合性二重結合を有する化合物としては、ノルボルニルジ(モノ)エン、トリシクロデカ(モノ)ジエン、あるいはテトラシクロデカ(モノ)ジエンを酸化し、脂環の少なくとも1つに $C=O$ 、あるいは $-C(=O)-O-$ を導入した化合物等が挙げられる。

【0035】また、前記重合性二重結合を有する化合物がアルコール又はカルボン酸のエステル化合物であると重合が容易であり好ましい。

【0036】さらに、前記重合性二重結合を有する化合物が、アクリル酸エステル化合物あるいはメタクリル酸エステル化合物の場合、重合性が高くかつ任意の組成比で重合可能なため望ましいものとなる。この時アクリル酸エステル化合物又はメタクリル酸エステル化合物がアダマンタンやトリシクロデカン、テトラシクロデカン、ヒドロナフタレン骨格を側鎖に有すると更に好ましい。

【0037】特に、本発明の樹脂は、以下に示す一般式(1a)、(1b)のいずれかに示される化合物をモノマーとして重合されたものであると、ドライエッチング耐性と密着性に優れるため望ましいものとなる。

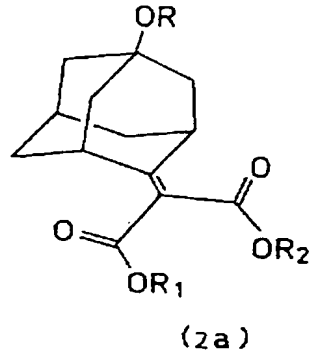
【化5】



(ただしRはアクリロイル基又はメタクリロイル基を示す。)

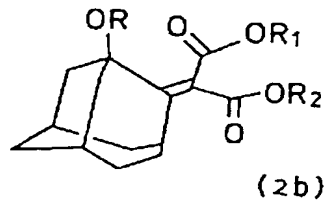
なお、一般式(1)で示される化合物においてはカルボニル基が2位に導入されたものであっても良い。

【0038】また、本発明の樹脂は、以下に示す一般式*



* (2a)、(2b)のいずれかに示される化合物をモノマーとして重合されたものであると、重合性が高くかつ任意の組成比率で重合可能なため望ましいものとなる。

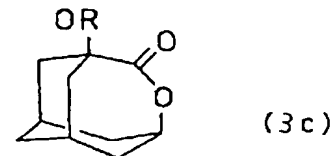
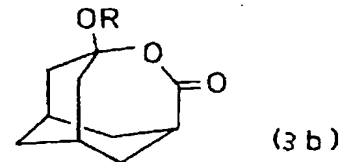
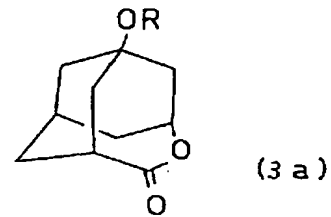
【化6】



(ただしRはアクリロイル基又はメタクリロイル基を示し、R1、R2はアルキル基又は酸分解基を示す。) R1、R2は一部で架橋して環状化合物を形成していてもかまわない。また、アダマンチリデン基が2位に導入されていてもかまわない。

【0039】また、本発明の樹脂は、以下に示す一般式(3a)、(3b)、(3c)のいずれかに示される化合物をモノマーとして重合されたものであると、ドライエッチング耐性と密着性に優れるため望ましいものとなる。

【化7】

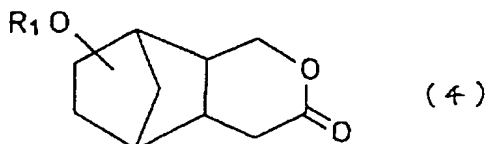


(ただしRはアクリロイル基又はメタクリロイル基を示す。)

なお、一般式(3a)、(3b)、(3c)で示される化合物においてはラクトニル基が2位に導入されたものであっても良い。

【0040】また、本発明の樹脂は、以下に示す一般式(4)で示される化合物をモノマーとして重合されたものであると、重合性が高くかつ任意の組成比率で重合可能なため望ましいものとなる。

【化8】



(ただしR1はアクリロイル基又はメタクリロイル基を示す。)

【2】本発明に係る樹脂を合成するためのモノマーである、脂環式化合物(A)又は(B)あるいはその誘導体としてヒドロキシル基とカルボキシル基の少なくとも一方を2個以上含む化合物を用い、この化合物単独または他の、ヒドロキシル基とカルボキシル基の少なくとも一方を2個以上の有する化合物との縮合によって重合させ、ポリエステル樹脂あるいはポリ酸無水物樹脂の少なくとも一方を得る。

【0041】【2】-1:ポリエステル樹脂の場合、本発明に係る樹脂を合成するためのモノマーである、脂環式化合物(A)又は(B)あるいはその誘導体としてモノヒドロキシモノカルボン酸骨格を有する化合物を用い、それを脱水縮合させて得ることができる。または本発明に係る樹脂を合成するためのモノマーである、脂環式化合物(A)又は(B)あるいはその誘導体として、ヒドロキシル基、カルボキシル基の少なくとも一方を2個以上有する、多価カルボン酸と多価アルコール化合物とを用い、それを脱水縮合させて得てもよい。または、本発明に係る樹脂を合成するためのモノマーである、脂環式化合物(A)又は(B)あるいはその誘導体として、ヒドロキシル基、カルボキシル基の少なくとも一方を2個以上有し、かつ共役多環縮合芳香族骨格を有する、多価アルコールと多価カルボン酸化合物を用い、両者を反応させて得てもよい。これらの多価カルボン酸又は多価アルコールは、複数の化合物を混在してもかまわない。

【0042】また、上記の他に一般に広く用いられる多くのポリエステル合成方法、例えばラク톤の開環反応や、多価カルボン酸の酸無水物の開環反応による多価アルコールとの重合、さらには、多価カルボン酸クロリドと多価アルコールをトリエチルアミン等を触媒にすることによって脱塩反応せしめる重合、多価カルボン酸と多価エポキシ化合物の反応による重合などを利用することによっても得ることも可能である。

【2】-2:ポリ酸無水物樹脂の場合、本発明に係る樹脂を合成するためのモノマーである、脂環式化合物

(A)又は(B)あるいはその誘導体として、ヒドロキシル基とカルボキシル基の少なくとも一方を2個以上有する、ポリカルボン酸を用い、それ単独を脱水縮合させ

て得ることができる。あるいは、本発明に係る樹脂を合成するためのモノマーである、脂環式化合物(A)又は(B)あるいはその誘導体としてヒドロキシル基あるいはカルボキシル基の少なくとも一方を2個以上有する、多価カルボン酸と多価カルボン酸クロリドを用い、トリエチルアミン等を触媒にすることによって脱塩反応して得ることもできる。

【0043】なお本発明に係る樹脂はポリエステル結合またはポリ酸無水物結合が同時に混在したものであってもかまわない。

【0044】本発明に係る樹脂は、前述の如く脂環式化合物(A)又は(B)あるいはその誘導体を重合させて得ることができるが、他にさまざまなビニル系化合物と共重合させて得られたものでもよい。例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、 α -クロロアクリレート、シアノアクリレート、トリフルオロメチルアクリレート、 α -メチルスチレン、トリメチルシリルメタクリレート、トリメチルシリル α -クロロアクリレート、トリメチルシリルメチル α -クロロアクリレート、無水マレイン酸、テトラヒドロピラニルメタクリレート、テトラヒドロピラニル α -クロロアクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチル α -クロロアクリレート、ブタジエン、グリシジルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、メンチルメタクリレート、ノルボルニルメタクリレート、アダマンチルメタクリレート、アリルメタクリレート等が挙げられる。

【0045】また、樹脂のアルカリ溶解性調整やレジストの基板との密着性向上の観点から、アクリル酸や無水マレイン酸及びこれらのエステル置換体、ビニルフェノール、ビニルナフトール、ナフトールオキシメタクリレート、SO₂などのアルカリ可溶性化合物と共重合させることが好ましい。さらに、これらアルカリ可溶性化合物のアルカリ可溶性基を、溶解抑止能を有する酸分解性基で保護してなる化合物を共重合させても構わない。

【0046】その酸分解性基としては、例えばカルボン酸の、イソプロピルエステル、テトラヒドロピラニルエステル、テトラヒドロフランエステル、メトキシエトキシメチルエステル、2-トリメチルシリルエトキシメチルエステル、3-オキソシクロヘキシルエステル、イソボルニルエステル、トリメチルシリルエステル、トリエチルシリルエステル、イソプロピルジメチルシリルエステル、ジ-*t*-ブチルメチルシリルエステル、オキサゾール、2-アルキル-1,3-オキサゾリン、4-アルキル-5-オキソ-1,3-オキサゾリン、5-アルキル-4-キソ-1,3-ジオキサランなどのエステル類:*t*-ブトキシカルボニルエーテル、*t*-ブトキシメチルエーテル、4-ペンテニロキシメチルエーテル、テトラヒドロピラニルエーテル、3-プロモテトラヒドロピラニルエーテル、1-メトキシシクロヘキシルエーテル、4-メトキシテトラヒドロピラニルエーテル、4-

メトキシテトラヒドロチオピラニルエーテル、1, 4-ジオキサソ-2-イルエーテル、テトラヒドロフランエーテル、2, 3, 3a, 4, 5, 6, 7, 7a-オクタヒドロ-7, 8, 8-トリメチル-4, 7-メタノベンゾフラン-2-イルエーテル、*t*-ブチルエーテル、トリメチルシリルエーテル、トリエチルシリルエーテル、トリイソプロピルシリルエーテル、ジメチルイソプロピルシリルエーテル、ジエチルイソプロピルシリルエーテル、ジメチルセキシルシリルエーテル、*t*-ブチルジメチルシリルエーテルなどのエーテル類；メチレンアセタール、エチリデンアセタール、2, 2, 2-トリクロロエチリデンアセタール、2, 2, 2-トリブromoエチリデンアセタール、2, 2, 2-トリヨードエチリデンアセタールなどのアセタール類；1-*t*-ブチルエチリデンケタール、イソプロピリデンケタール（アセトニド）、シクロペンチリデンケタール、シクロヘキシリデンケタール、シクロヘブチリデンケタールなどのケタール類；メトキシメチレンアセタール、エトキシメチレンアセタール、ジメトキシメチレンオルソエステル、1-メトキシエチリデンオルソエステル、1-エトキシエチリデンオルソエステル、1-N, N-ジメチルアミノエチリデンオルソエステル、2-オキサシクロペンチリデンオルソエステルなどのサイクリックオルソエステル類；トリメチルシリルケテンアセタール、トリエチルシリルケテンアセタール、トリイソプロピルシリルケテンアセタール、*t*-ブチルジメチルシリルケテンアセタールなどのシリルケテンアセタール類；ジ-*t*-ブチルシリルエーテル、1, 3-1', 1', 3', 3'-テトライソプロピルジシロキサニリデンエーテル、テトラ-*t*-ブトキシジシロキサソ-1, 3-ジイリデンエーテルなどのシリルエーテル類；ジメチルアセタール、ジメチルケタール、ビス-2, 2, 2-トリクロロエチルアセタール、ビス-2, 2, 2-トリブromoエチルアセタール、ビス-2, 2, 2-トリヨードエチルアセタール、ビス-2, 2, 2-トリクロロエチルケタール、ビス-2, 2, 2-トリブromoエチルケタール、ビス-2, 2, 2-トリヨードエチルケタール、ジアセチルアセタール、ジアセチルケタールなどの非環状アセタール類またはケタール類；1, 3-ジオキサソ、5-メチレン-1, 3-ジオキサソ、5, 5-ジブromo-1, 3-ジオキサソ、1, 3-ジオキサソラン、4-ブromoメチル-1, 3-ジオキサソラン、4-3'-ブテニル-1, 3-ジオキサソラン、4, 5-ジメトキシメチル-1, 3-ジオキサソランなどのサイクリックアセタール類またはケタール類；O-トリメチルシリルシアノヒドリン、O-1-エトキシエチルシアノヒドリン、O-テトラヒドロピラニルシアノヒドリンなどのシアノヒドリン類などを挙げることができる。

【0047】これらの酸分解性基の中でも *t*-ブチル

基、エトキシエチル基、3-オキサシクロヘキシル基、イソボルニル基、トリメチルシリル基、テトラヒドロピラニル基やアザラクトン基や、3級エステル構造を有する脂環式化合物、例えば2アルキルアダマンチルエステル、ジアルキルモノアダマンチルメタノールエステル、メンタンジオールの3級エステル、ヒドロキシピナノンのエステル化合物が、酸で容易に分解される点で好ましい。

【0048】これらの酸分解性基は、ドライエッチング耐性の観点からは、これら自身も、脂環を有することがより望ましい。すなわち、本発明に係る樹脂は、酸で脂環を脱離し、カルボン酸を生成し得る化合物を樹脂の重合体成分として使用することが望ましい。かかる化合物としては、ピラニルアクリレートやメタクリレート、ピラニル保護されたカルボキシル基を側鎖に有する脂環アクリレート/メタクリレート、メンタンジオールの3級アクリル/メタクリル酸エステルが望ましく、さらには特開平9-73173に開示されるような、2-アルキル-2-アダマンタノールのアクリル/メタクリル酸エステルや、2-アダマンチルプロパノールや、ジアルキルモノアダマンチルメタノールのアクリル/メタクリル酸エステルなどがより望ましい。

【0049】なお、本発明に係る樹脂を重合する際は、酸分解性基を有する化合物の重合比を、重合体中10~80モル%、さらには15~70モル%の範囲内に設定することが好ましい。何となれば、10モル%未満では充分な溶解抑止能を発揮することが難しく、80モル%を越えると解像性の良好なレジストパターンを形成することが困難となるからである。

【0050】なお、本発明の感光性組成物は樹脂中のみならず、後述の添加剤（溶解抑止剤）の構造の一部にアルカリ可溶性基を保護したこれらの酸分解性基を有することが望ましい。

【0051】本発明に係る樹脂を重合する際は、重合を行う化合物が水溶性で有る場合、アルカリ溶解性は向上するものの、希薄現像液を使用する必要が生じるため問題がある。本発明に係る樹脂において水溶性が0.1g/水1gを超える高い水溶性を有するビニル化合物の重合比はできるだけ低いことが好ましく、含まない場合が最も好ましい。水溶性が0.1g/水1gを越える化合物の重合割合は多くとも重合体中0~20wt%である。

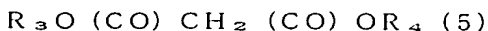
【0052】本発明に係る樹脂を重合する際は、重合を行う化合物がレジストの短波長光に対する透明性を考慮すると、ベンゼン核など短波長域での光吸収の大きい分子骨格を有していない化合物を使用することが好ましく、具体的に樹脂の波長193nmの光に対する吸光度が1μm当り4以下であることが望まれる。

【0053】本発明に係る樹脂は、樹脂の>C=Oの一部または全部を活性メチレンを有する化合物との間で脱

水縮合させることにより、さらに密着性や酸分解性を付与することができるので望ましいものとなる。

【0054】前記活性メチレンを有する化合物とは、例えばメチレンの両側に電子吸引性の置換基を有する化合物がこれに該当する。例えば電子吸引性基とはカルボニル基、カルボキシ基、及びそのエステル、スルフォニル基及びスルフォネート基、シアノ基、ハロゲン原子などがこれに該当する。なかでも一般式(5)で示されるマロン酸誘導体が密着性や解像性、現像性の観点から望ましいものとなる。

【0055】



ただしここでR3、R4は同一であっても異なっても良く、アルキル基、酸で分解可能な基のいずれかを示す。また、R1とR2は部分的に結合して、環状化合物を形成しても良い。なかでも、R1、R2がtertブチル基である場合や、活性メチレンを有する化合物がメルドラム酸化合物である場合、それぞれ、酸分解性、溶解性が向上するため望ましいものとなる。

【0056】本発明では、活性メチレンと縮合されて形成される2重結合が導入された脂環式構造の量が、レジストの固形分中10重量%以上となるように各成分が配合されることが好ましい。これは、10重量%未満だとアルカリ現像で解像性と密着性の良好なレジストパターンを形成することが困難となるうえ、得られるレジストパターンのドライエッチング耐性が低下する傾向もあるためである。また、導入量が90%越えると逆に透明性が低下するので問題がある。

【0057】本発明に係る樹脂の平均分子量は、ポリスチレン換算で500~500、000の範囲内に設定されることが好ましい。樹脂の平均分子量が500未満だと、機械的強度の十分なレジスト膜を成膜するうえで不利となり、逆に高分子化合物の平均分子量が500、000を越えると、解像性の良好なレジストパターンを形成することが困難となるからである。感光性組成物の樹脂成分は、通常、さまざまな分子量成分からなる混合体である。本発明に係る樹脂は、比較的低い分子量においても効力を発揮し、例えば500-1000の平均分子量に多く局在した場合も不均一な溶解を抑制するので望ましいものとなる。さらにこの場合、樹脂中には、多くの単量体が残存しても製膜状問題なければ何等さしつかえない。

<光酸発生剤>以下に本発明の感光性組成物に係る光酸発生剤について説明する。

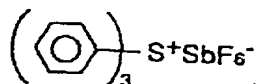
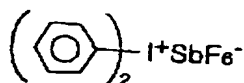
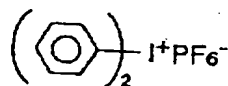
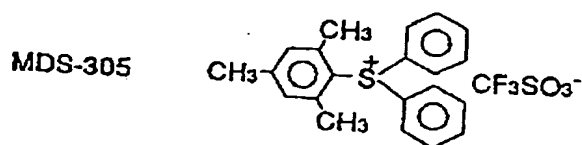
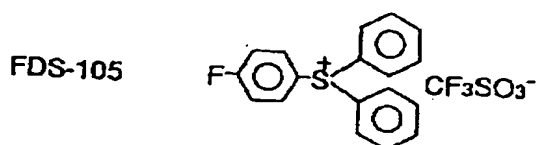
【0058】本発明の感光性組成物は、前記樹脂の他に光酸発生剤を具備する。本発明に係る光酸発生剤としては、例えば、アリールオニウム塩、ナフトキノンジアド化合物、ジアゾニウム塩、スルフォネート化合物、スルフォニウム化合物、スルファミド化合物、ヨードニウム化合物、スルフォニルジアゾメタン化合物などを用い

ることができる。これらの化合物の具体例としては、トリフェニルスルフォニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、2, 3, 4, 4-テトラヒドロキシベンゾフェノン-4-ナフトキノンジアドスルフォネート、4-N-フェニルアミノ-2-メトキシフェニルジアゾニウムスルフェート、4-N-フェニルアミノ-2-メトキシフェニルジアゾニウムp-エチルフェニルスルフェート、4-N-フェニルアミノ-2-メトキシフェニルジアゾニウム2-ナフチルスルフェート、4-N-フェニルアミノ-2-メトキシフェニルジアゾニウムフェニルスルフェート、2, 5-ジエトキシ-4-N-4'-メトキシフェニルカルボニルフェニルジアゾニウム-3-カルボキシ-4-ヒドロキシフェニルスルフェート、2-メトキシ-4-N-フェニルフェニルジアゾニウム-3-カルボキシ-4-ヒドロキシフェニルスルフェート、ジフェニルスルフォニルメタン、ジフェニルスルフォニルジアゾメタン、ジフェニルジスルホン、α-メチルベンゾイントシレート、ピロガロールトリメシレート、ベンゾイントシレート、みどり化学製MPI-103 (CAS. NO. [87709-41-9])、みどり化学製BDS-105 (CAS. NO. [145612-66-4])、みどり化学製NDS-103 (CAS. NO. [110098-97-0])、みどり化学製MDS-203 (CAS. NO. [127855-15-5])、みどり化学製Pyrogallol tritosylate (CAS. NO. [20032-64-8])、みどり化学製DTS-102 (CAS. NO. [75482-18-7])、みどり化学製DTS-103 (CAS. NO. [71449-78-0])、みどり化学製MDS-103 (CAS. NO. [127279-74-7])、みどり化学製MDS-105 (CAS. NO. [116808-67-4])、みどり化学製MDS-205 (CAS. NO. [81416-37-7])、みどり化学製BMS-105 (CAS. NO. [149934-68-9])、みどり化学製TMS-105 (CAS. NO. [127820-38-6])、みどり化学製NB-101 (CAS. NO. [20444-09-1])、みどり化学製NB-201 (CAS. NO. [4450-68-4])、みどり化学製DNB-101 (CAS. NO. [114719-51-6])、みどり化学製DNB-102 (CAS. NO. [131509-55-2])、みどり化学製DNB-103 (CAS. NO. [132898-35-2])、みどり化学製DNB-104 (CAS. NO. [132898-36-3])、みどり化学製DNB-105 (CAS. NO. [132898-37-4])、みどり化学製DAM-101 (CAS. NO. [1886-74-4])、みどり化学製DAM-102 (CAS. NO. [28343-24-0])、みどり化学製DAM-1

17

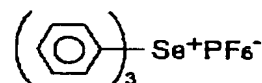
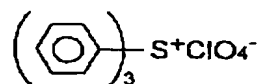
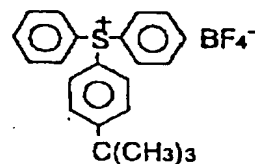
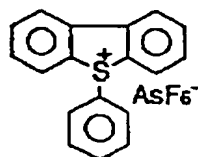
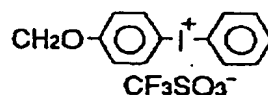
03 (CAS. NO. [14159-45-6]), み
どり化学製DAM-104 (CAS. NO. [1302
90-80-1], CAS. NO. [130290-8
2-3]), みどり化学製DAM-201 (CAS. N
O. [28322-50-1]), みどり化学製CMS
-105, みどり化学製DAM-301 (CAS. N
o. [138529-81-4]), みどり化学製SI
-105 (CAS. No. [34694-40-
7]), みどり化学製NDI-105 (CAS. No.
[133710-62-0]), みどり化学製EPI- 10
105 (CAS. No. [135133-12-9])
などが挙げられる。さらに、以下に示す化合物を用いる
こともできる。

【化9】

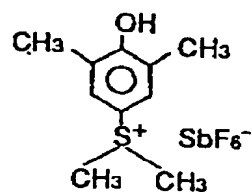
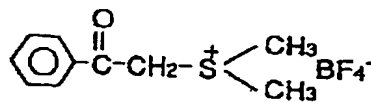


【化10】

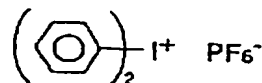
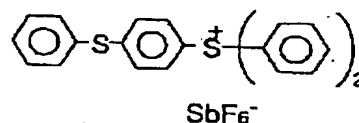
18



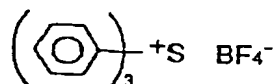
20 【化11】



30

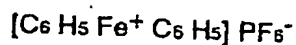
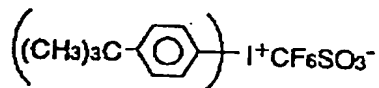
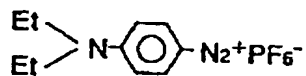
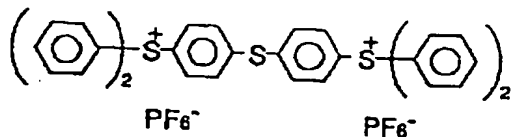


40

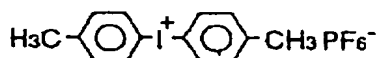
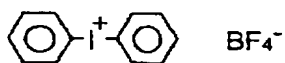


【化12】

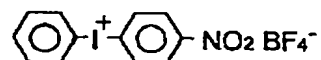
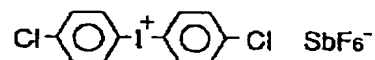
19



【化13】

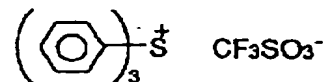
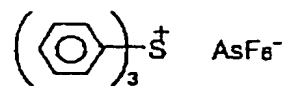
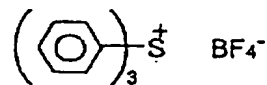


【化14】

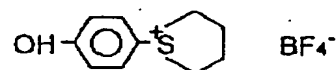
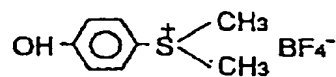


【化15】

20

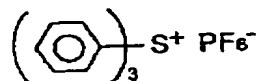
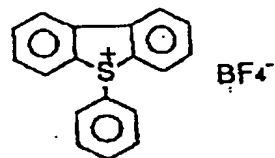
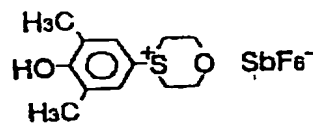


10

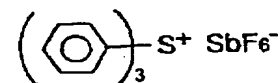


【化16】

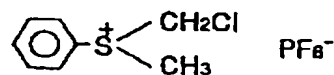
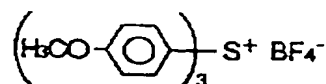
20



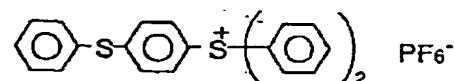
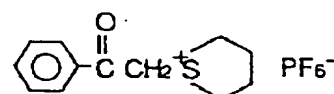
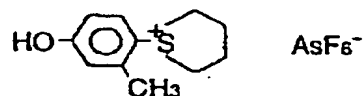
30



【化17】

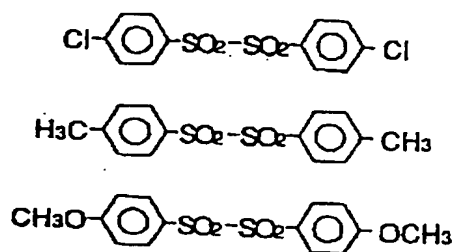


40

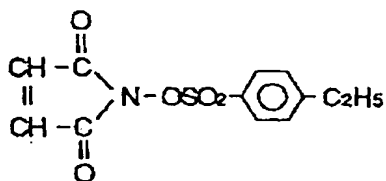
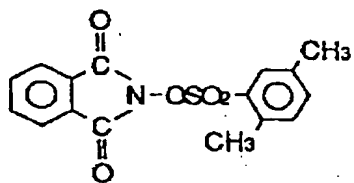
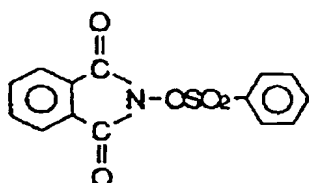


50 【化18】

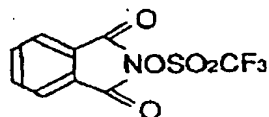
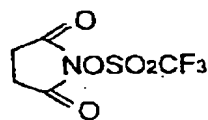
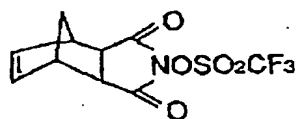
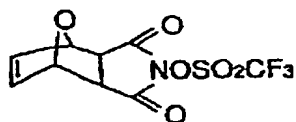
21



【化19】

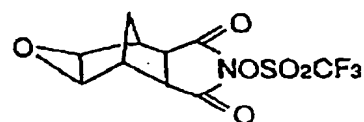
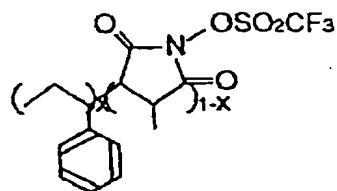


【化20】

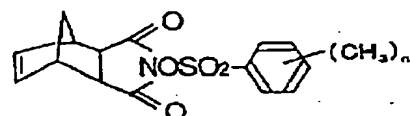


【化21】

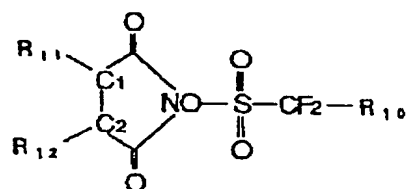
22



10



【化22】



20

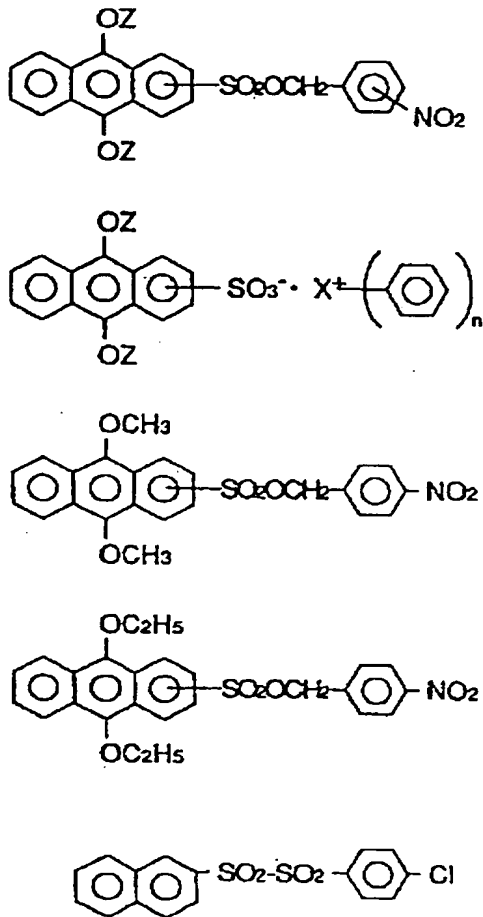
(式中、C1及びC2は単結合または二重結合を形成し、R10は水素原子、フッ素原子、フッ素原子で置換されていてもよいアルキル基またはアリール基、R11、R12は、互いに同一であっても異なってもよく、それぞれ1価の有機基を示し、R11とR12はこれらが結合して環構造を形成していてもよい。)

【化23】

30

40

23



(式中、Zはアルキル基を示す。)

【化24】

24

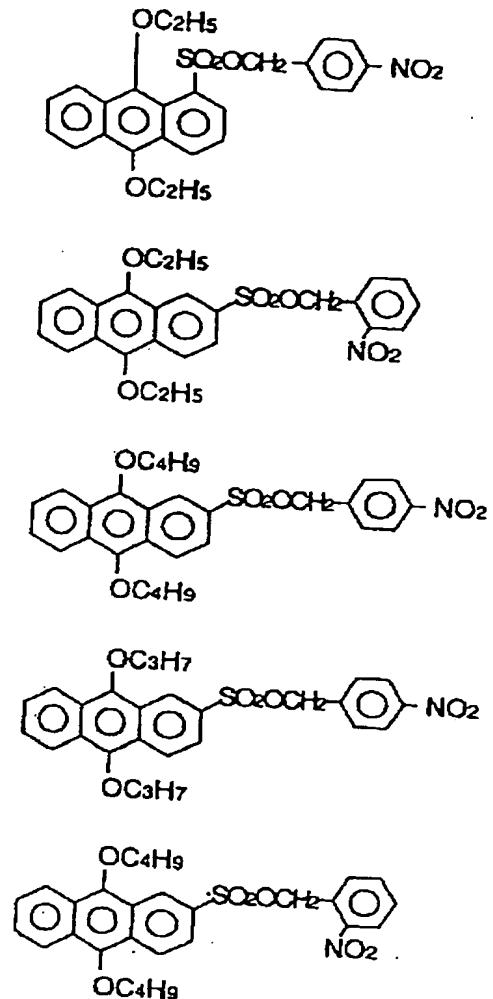
10

20

30

40

50



また上述したような光酸発生剤についても、ナフタレン骨格やジベンゾチオフェン骨格を有するアリールオニウム塩、スルフォネート化合物、スルフォニル化合物、スルファミド化合物など共役多環芳香族系化合物は、短波長光に対する透明性、耐熱性の点で有利である。具体的には、水酸基が導入されたナフタレン環、ペンタレン環、インデン環、アズレン環、ヘプタレン環、ビフェニレン環、a s-インダセン環、s-インダセン環、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナレン環、フェナントレン環、アントラセン環、フルオランテン環、アセフェナントリレン環、アセアントリレン環、トリフェニレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、プレイアデン環、ピセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ペンタセン環、テトラフェニレン環、ヘキサフェン環、ヘキサセン環、ルビセン環、コロネン環、トリナフチレン環、ヘプタフェン環、ヘプタセン環、ピラントレン環、オバレン環、ジベンゾフェナントレン環、ベンズ[a]アントラセン環、ジベンゾ[a, j]アントラセン環、インデノ[1, 2-a]インデン環、アントラ[2, 1-a]ナフタセン環、1H-ベンゾ[a]シクロペント[j]アントラセン環を有するスルフォニルまたはスルフォネート化合物；ナフタレン環、ペンタレン環、イン

デン環、アズレン環、ヘプタレン環、ビフェニレン環、
 a s-インダセン環、s-インダセン環、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナレン環、フェナントレン環、アントラセン環、フルオランテン環、アセフェナントリレン環、アセアントリレン環、トリフェニレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、ブレイアデン環、ピセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ペンタセン環、テトラフェニレン環、ヘキサフェン環、ヘキサセン環、ルビセン環、コロネン環、トリナフチレン環、ヘプタフェン環、ヘプタセン環、ピラントレン環、オバレン環、ジベンゾフェナントレン環、ベンズ[a]アントラセン環、ジベンゾ[a, j]アントラセン環、インデノ[1, 2-a]インデン環、アントラ[2, 1-a]ナフタセン環、1H-ベンゾ[a]シクロペント[j]アントラセン環を有する4-キノンジアジド化合物；ナフタレン環、ベンタレン環、インデン環、アズレン環、ヘプタレン環、ビフェニレン環、a s-インダセン環、s-インダセン環、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナレン環、フェナントレン環、アントラセン環、フルオランテン環、アセフェナントリレン環、アセアントリレン環、トリフェニレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、ブレイアデン環、ピセン環、ペリレン環、ペンタフェン環、ペンタセン環、テトラフェニレン環、ヘキサフェン環、ヘキサセン環、ルビセン環、コロネン環、トリナフチレン環、ヘプタフェン環、ヘプタセン環、ピラントレン環、オバレン環、ジベンゾフェナントレン環、ベンズ[a]アントラセン環、ジベンゾ[a, j]アントラセン環、インデノ[1, 2-a]インデン環、アントラ[2, 1-a]ナフタセン環、1H-ベンゾ[a]シクロペント[j]アントラセンを側鎖を有するスルフォニウムまたはヨードニウムのトリフレートなどとの塩などが挙げられる。特に、ナフタレン環またはアントラセン環を有するスルフォニルまたはスルフォネート化合物；水酸基が導入されたナフタレン環またはアントラセン環を有する4-キノンジアジド化合物；ナフタレン環またはアントラセン環を側鎖を有するスルフォニウムまたはヨードニウムのトリフレートなどとの塩が好ましい。

【0059】このような光酸発生剤のうち、本発明ではトリフェニルスルフォニウムトリフレートやジフェニルイオドニウムトリフレート、トリナフチルスルフォニウムトリフレート、ジナフチルヨードニウムトリフレート、ジナフチルスルフォニルメタン、みどり化学製NAT-105 (CAS. No. [137867-61-9])、みどり化学製NAT-103 (CAS. No. [131582-00-8])、みどり化学製NAI-105 (CAS. No. [85342-62-7])、みどり化学製TAZ-106 (CAS. No. [69432-40-2])、みどり化学製NDS-105、みどり化学製PI-105 (CAS. No. [4158

0-58-9]) や、s-アルキル化ジベンゾチオフェントリフレート、s-フルオロアルキル化ジベンゾチオフェントリフレート(ダイキン製)などが好ましく用いられる。これらの中でも、トリフェニルスルフォニウムトリフレート、トリナフチルスルフォニウムトリフレート、ジナフチルヨードニウムトリフレート、ジナフチルスルフォニルメタン、みどり化学製NAT-105 (CAS. No. [137867-61-9])、みどり化学製NDI-105 (CAS. No. [133710-62-0])、みどり化学製NAI-105 (CAS. No. [85342-62-7])などは特に好ましい。

【0060】本発明の感光性組成物において、光酸発生剤の好ましい配合量は、ベース樹脂全体に対して0.001~50モル%、さらに好ましくは0.01~40モル%、特に好ましくは0.1~20モル%の範囲内である。すなわち、0.001モル%未満では高い感度でレジストパターンを形成することが困難であり、50モル%を越えるとレジスト膜を形成したときにその機械的強度などが損なわれるおそれがある。

<その他の成分>以下本発明の感光性組成物に配合可能な成分について説明する。

【0061】本発明の感光性組成物は、樹脂及び光酸発生剤の他に、放射線の照射によりアルカリ溶液に対する溶解度が増大するいわゆる溶解抑制剤を添加してもよい。

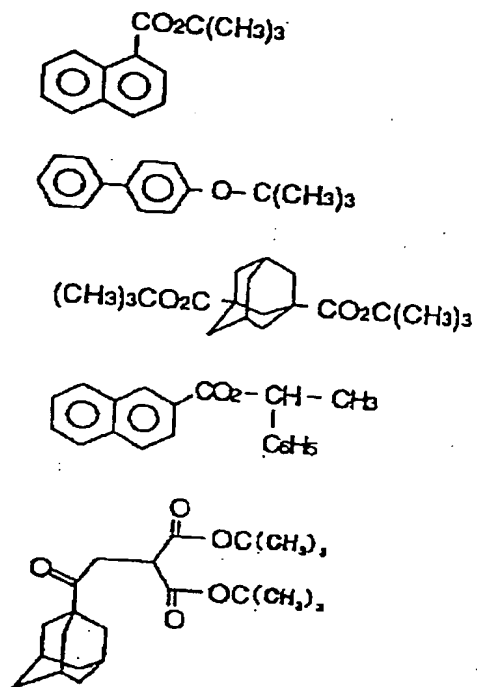
【0062】かかる溶解抑制剤としては、アルカリ溶液に対する十分な溶解抑制能を有するとともに、酸による分解後の生成物がアルカリ溶液中で $\text{C}=\text{O}$ 、 O^- 、 $-\text{OS}(=\text{O})_2^-$ 、または $-\text{O}^-$ を生じ得る酸分解性化合物が例示される。

【0063】具体的には、フェノール性化合物を t -ブトキシカルボニルエーテル、テトラヒドロピラニルエーテル、3-プロモテトラヒドロピラニルエーテル、1-メトキシシクロヘキシルエーテル、4-メトキシテトラヒドロピラニルエーテル、1,4-ジオキサソ-2-イルエーテル、テトラヒドロフラニルエーテル、2,3,3a,4,5,6,7,7a-オクタヒドロ-7,8,8-トリメチル-4,7-メタノベンゾフラン-2-イルエーテル、 t -ブチルエーテル、トリメチルシリルエーテル、トリエチルシリルエーテル、トリイソプロピルシリルエーテル、ジメチルイソプロピルシリルエーテル、ジエチルイソプロピルシリルエーテル、ジメチルセキシルシリルエーテル、 t -ブチルジメチルシリルエーテルなどに変性した化合物、メルドラム酸誘導体などが挙げられる。これらのうちでは、フェノール性化合物の水酸基を t -ブトキシカルボニル基、 t -ブトキシカルボニルメチル基、トリメチルシリル基、 t -ブチルジメチルシリル基、あるいはテトラヒドロピラニル基などで保護した化合物や、ナフタルデヒドにメルドラム酸の付

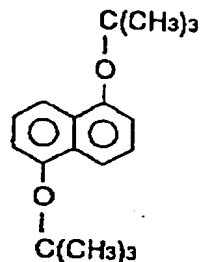
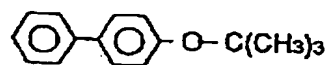
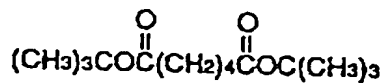
加した化合物、脂環構造を有するアルデヒドにメルドラム酸の付加した化合物などが好ましい。

【0064】さらに溶解抑制剤は、縮合多環（脂環又は芳香環）化合物の多価カルボン酸のイソプロピルエステル、テトラヒドロピラニルエステル、テトラヒドロフランエステル、メトキシエトキシメチルエステル、2-トリメチルシリルエトキシメチルエステル、t-ブチルエステル、トリメチルシリルエステル、トリエチルシリルエステル、t-ブチルジメチルシリルエステル、イソプロピルジメチルシリルエステル、ジ-t-ブチルメチルシリルエステル、オキサゾール、2-アルキル-1、3-オキサゾリン、4-アルキル-5-オキソ-1、3-オキサゾリン、5-アルキル-4-オキソ-1、3-ジオキソランなどであってもよい。また、以下に示す化合物を用いることもできる。

【化25】

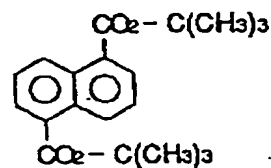
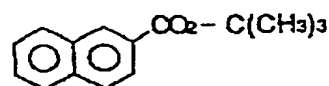


【化26】

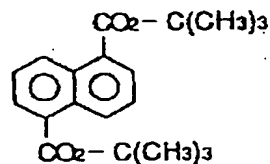
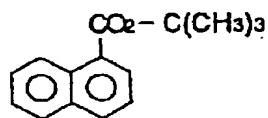


【化27】

20

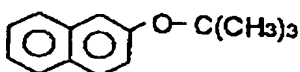
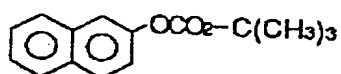
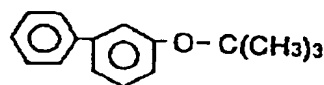
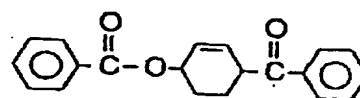
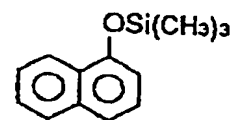
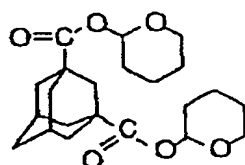
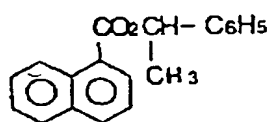
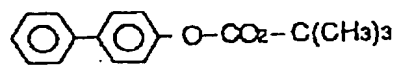
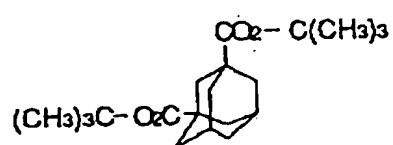
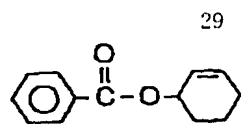


30



40 【化28】

【化29】

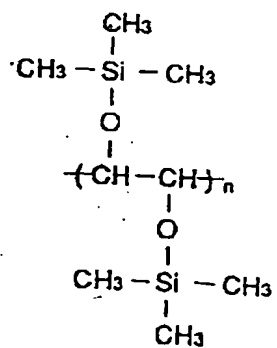
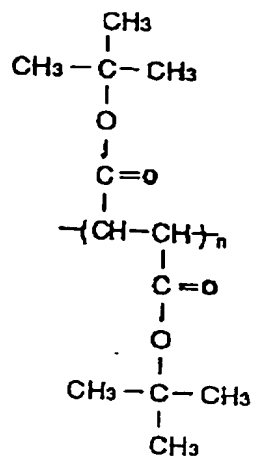


10

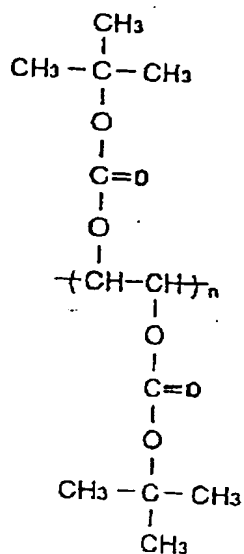
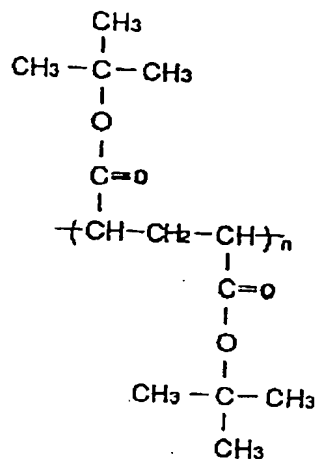
20

【化30】

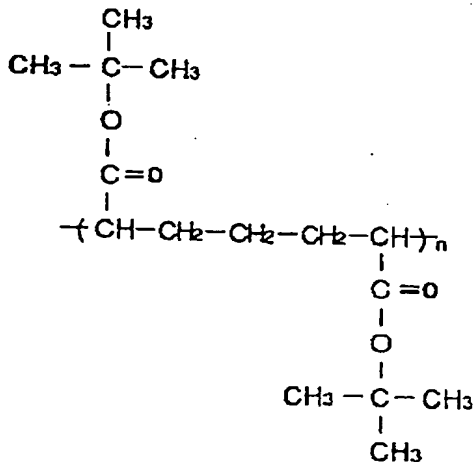
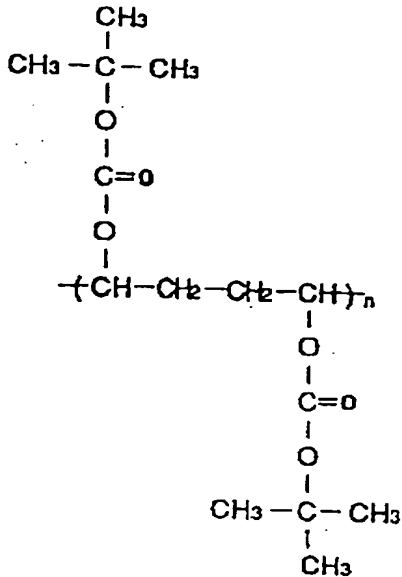
31



32



【化31】



これらの溶解抑止剤のうち、共役多環芳香族系化合物が短波長光に対する透明性が優れる点で好ましい。なおこの共役多環芳香族系化合物とは、不飽和結合がひとつおきに配列した骨格とすることで複数の芳香環が平面的に連結された非縮合多環系や縮合多環系の化合物である。すなわちこうした化合物は、 π 電子の共役安定化に起因して光吸収帯が低波長域にシフトしており、本発明では特に共役多環芳香族系化合物を溶解抑止剤として用いることで、短波長光に対し優れた透明性を有するとともに、耐熱性も充分なアルカリ現像用の感光性組成物を得ることができる。

【0065】具体的には、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、ナフタセン環、クリセン環、3、4-ベンゾフェナントレン環、ペリレン環、ペンタセン環、ピセン環、ピロール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、インダゾール環、クロメン環、キノリンジノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、ジベンゾフラン環、カルバゾール環、アクリ

ジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、フェナジン環、チアントレン環、インドリジン環、ナフチリジン環、プリン環、プテリジン環、フルオレン環などを有する化合物であり、中でもナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環などを有する縮合多環系の化合物は、波長193nmの光に対する透明性の点で優れている。したがって、これら縮合芳香環構造を有するポリヒドロキシ化合物の水酸基を、 ϵ -ブチルカーボネート基、 ϵ -ブチルエステル基、テトラヒドロピラニルエーテル基、アセタール基、トリメチルシリルエーテル基などで保護したものや、これら縮合芳香環構造を有するアルデヒド化合物とメルドラム酸との縮合化合物が、溶解抑止剤として特に好ましい。

【0066】また、本発明では上述したような溶解抑止剤以外に、分子量200~2,000程度のナフトールノボラック化合物が溶解抑止剤として好ましく併用され得る。さらに、アルカリ溶液に対する溶解抑止能を有する酸分解性基でベース樹脂中のアルカリ可溶性基が保護された場合は、このナフトールノボラック化合物を溶解抑止剤として単独で配合してもよい。なおこうしたナフトールノボラック化合物は、ナフトールまたはその誘導体をカルボニル化合物で縮合させることで容易に得ることができる。

【0067】本発明の感光性組成物において、溶解抑止剤の配合量はベース樹脂の単量体相当モル数に対し、3~40モル%さらには10~30モル%の範囲内に設定されることが好ましい。これは溶解抑止剤の配合量が3モル%未満だと、解像性の良好なレジストパターンを形成することが困難となり、逆に40モル%を越えると、レジスト膜を形成したときにその機械的強度などが損なわれるおそれがあるうえ、露光部のレジスト膜をアルカリ溶液で溶解・除去するときの溶解速度が大きく低下する傾向があるからである。

【0068】本発明の感光性組成物は、樹脂、光酸発生剤や、溶解抑止剤などの添加物、場合によっては他のアルカリ可溶性樹脂などを有機溶媒に溶解させ濾過することで、通常ワニスとして調製される。

【0069】本発明の感光性組成物においては、これらの成分以外にエポキシ樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、プロピレンオキシド-エチレンオキシド共重合体、ポリスチレンなどのその他のポリマーや、耐環境性向上のためのアミン化合物、ピリジン誘導体などの塩基性化合物、塗膜改質用の界面活性剤、反射防止剤としての染料などが適宜配合されても構わない。

【0070】ここでの有機溶媒には、例えばシクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどのセロソルブ系溶

媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、γ-ブチロラクトンなどのエステル系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのグリコール系溶媒、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリクトリアミドジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒や、溶解性向上のためこれらにジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアルデヒド、N-メチルピロリジノン等を添加した混合溶媒を用いることができる。また、メチルプロピオン酸メチル等のプロピオン酸誘導体、乳酸エチル等の乳酸エステル類やPGMEA（プロピレングリコールモノエチルアセテート）等も、低毒性であり好ましく用いられ得る。

【0071】なお本発明において、このような溶媒は単独または2種以上を混合して用いることができ、さらにイソプロピルアルコール、エチルアルコール、メチルアルコール、ブチルアルコール、n-ブチルアルコール、s-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、イソブチルアルコールなどの脂肪族アルコールや、トルエン、キシレンなどの芳香族溶媒が含有されていても構わない。

【0072】次に、本発明の感光性組成物を用いたパターン形成方法について、例に挙げ説明する。まず、上述したような有機溶媒に溶解された感光性組成物のワニス（ワニス）を回転塗布法やディッピング法などで所定の基板上に塗布した後、150℃以下好ましくは70～120℃で乾燥してレジスト膜を成膜する。なおここでの基板としては、例えばシリコンウェハ、表面に各種の絶縁膜や電極、配線などが形成されたシリコンウェハ、ブランクマスク、GaAs、AlGaAsなどのIII-V族化合物半導体ウェハ、クロムまたは酸化クロム蒸着マスク、アルミ蒸着基板、IBPSGコート基板、PSGコート基板、SOGコート基板、カーボン膜スパッタ基板などを使用することができる。

【0073】次いで、所定のマスクパターンを介して化学線を照射するか、またはレジスト膜表面に化学線を直接走査させて、レジスト膜を露光する。上述した通り本発明のアルカリ現像用レジストは、短波長光をはじめ広範囲の波長域の光に対して優れた透明性を有しているので、ここでの化学線としては紫外線、X線、低圧水素ランプ光のi線、h線、g線、キセノンランプ光、KrFやArFのエキシマレーザ光等のdeepUV光やシンクロトロンオービタルラジエーション（SOR）、電子線（EB）、γ線、イオンビームなどを使用することが可能である。

【0074】続いて特に化学増幅型レジストの場合、熱板上やオープン中での加熱あるいは赤外線照射などにより、レジスト膜に170℃以下程度のベーキング処理を適宜施す。その後浸漬法、スプレー法などでレジスト膜を現像し、露光部または未露光部のレジスト膜をアルカリ溶液に選択的に溶解・除去して、所望のパターンを形

成する。このときアルカリ溶液の具体例としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、コリン水溶液などの有機アルカリ水溶液や、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどの無機アルカリ水溶液、これらにアルコールや界面活性剤などを添加した溶液が挙げられる。なおここでのアルカリ溶液の濃度は、露光部と未露光部とで溶解速度の差を充分なものとする観点から、15重量%以下であることが好ましい。

【0075】こうして、本発明の感光性組成物を用いて形成されたレジストパターンは極めて解像性や密着性が良好であり、例えばこのレジストパターンをエッチングマスクとしたドライエッチングで、露出した基板などにサブミクロン程度（サブミクロン）の超微細なパターンを忠実に転写することができる。ここで得られたレジストパターンでは、高いドライエッチング耐性を有している。

【0076】なお、上述したような工程以外の他の工程が付加されても何ら差支えなく、例えばレジスト膜の下地としての平坦化層形成工程、レジスト膜と下地との密着性向上のための前処理工程、レジスト膜の現像後に現像液を水などで除去するリンス工程、ドライエッチング前の紫外線の再照射工程を適宜施すことが可能である。

【0077】

【実施例】（実施例1～実施例9、比較例1～比較例4）

<原料（>C=Oを有するアダマンタン化合物（モノマー）の合成>

【化合物（A）、化合物（B）の合成】2-アダマンチルケトン1モルを、酸化剤であるCrO₃の酢酸-無水酢酸溶液中で加熱撹拌し、8時間反応後、反応液を中和し、アダマンチルケトンのポリヒドロキシル化合物混合体を得た。この混合体を高速液体クロマトグラフィーで分取したところ、1-ヒドロキシ-4-アダマンタノン（化合物（A））と1,3-ジヒドロキシ-6-アダマンタノン（化合物（B））を得た。

【化合物（C）の合成】1,3-ジカルボキシアダマンタンを、化合物（A）または化合物（B）の酸酐と同様にして酸化、分取し、1,3-ジカルボキシー-6-アダマンタシノン（化合物（C））を得た。

【化合物（D）の合成】化合物（C）をTHFに溶解し、過剰量のチオニルクロライドを4時間環流反応させ、余剰チオニルクロライドと溶媒を留去して化合物（C）の酸クロリド化合物（化合物（D））を得た。

【化合物（E）の合成】化合物（A）を、THF中に溶解し、等モルのアクリル酸クロリドと撹拌し、室温で、過剰量のトリエチルアミンを滴下し、3時間撹拌した。析出した塩を濾別し、溶液を濃縮し、化合物（A）のアクリルエステル（化合物（E）、一般式（1）のR=アクリロイル）を得た。この化合物の¹H NMRチャートを図1に示した。

【化合物（F）の合成】化合物（E）を、等モルの2、

2'-ジメチル-1, 3-ジオキサン-4, 6-ジオンと、ピリジン中で、室温で1週間攪拌し、反応生成物を水に滴下し、1-アクリロイルオキシ化、-4-(5-アダマンチリデン)-2, 2'-ジメチル-1, 3-ジオキサン-4, 6-ジオン(化合物(F))、一般式(2)のR2アクリロイル、R1, 2はジメチルメチレン構造で架橋)を得た。この化合物の1HNMRチャートを図2に示した。

【化合物(G)の合成】ジヒドロピランを酸触媒でメタクリル酸に付加してテトラヒドロピランメタクリレート(化合物(G))を得た。

【化合物(H)の合成】1-アダマンタノールとアクリル酸クロリドを塩基性触媒で脱塩反応しアダマンチルアクリレート(化合物(H))は得た。

【0078】また、メタクリル酸、メンタンジオール、1, 3-ジカルボキシルアダマンタンは、アルドリッチ社製試薬をそのまま用いた。

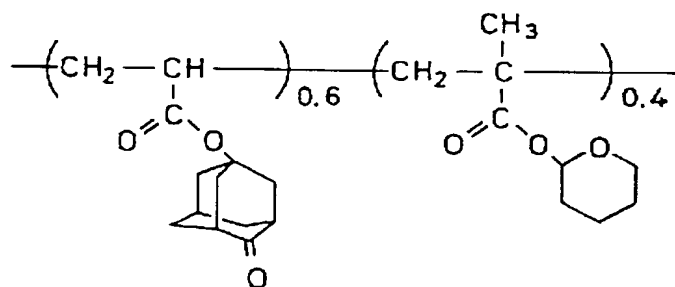
【化合物(I)の合成】2-メチル-2-アダマンタノ*

*ールを、塩化メチレン中に溶解し、等モルのアクリル酸クロリドと攪拌し、室温で、過剰量のトリエチルアミンを滴下し、3H攪拌した。析出した塩を濾別し、溶液を濃縮し、2-メチル-2-アダマンタノールのアクリルエステル(化合物(I))を得た。

【化合物(J)の合成】ヒドロキシピナノンを、THFに溶解し、等モルのアクリル酸クロリドと攪拌し、室温で、過剰量のトリエチルアミンを滴下し、3H攪拌した。析出した塩を濾別し、溶液を濃縮し、ヒドロキシピナノンのアクリルエステル(比較モノマーJ)を得た。

＜樹脂の合成＞化合物(E)を0.6モル、化合物(G)を0.4モル、テトラヒドロフラン(THF)200gに混合した。続いて、アゾイソブチルニトリル(AIBN)2gを添加して60℃で36時間加熱し、反応液をヘキサンに滴下することで、平均分子量約7000の共重合体1を得た。共重合体1の構造式は以下に示す通りである。

【化32】

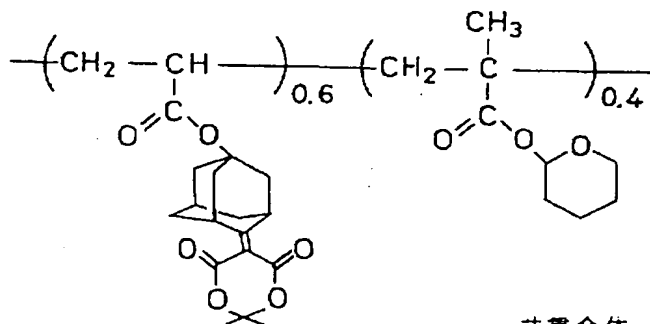


共重合体 1

化合物(F)を0.6モル、化合物(G)を0.4モル、テトラヒドロフラン(THF)200gに混合した。続いて、アゾイソブチルニトリル(AIBN)2gを添加して60℃で36時間加熱し、反応液をヘキサン※

※に滴下することで、平均分子量約8000の共重合体2を得た。共重合体2の構造式は以下に示す通りである、

【化33】

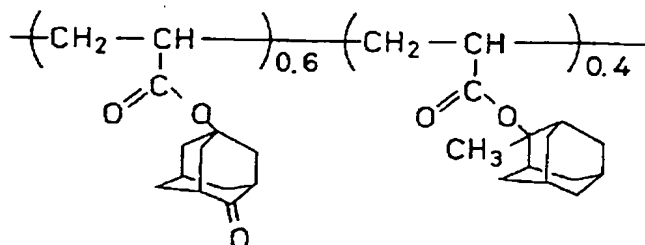


共重合体 2

化合物(E)を0.6モル、化合物(I)を0.4モル、テトラヒドロフラン(THF)200gに混合した。続いて、アゾイソブチルニトリル(AIBN)2gを添加して60℃で36時間加熱し、反応液をヘキサン

に滴下することで、平均分子量約5000の共重合体3を得た。共重合体3の構造式は以下に示す通りである。

【化34】

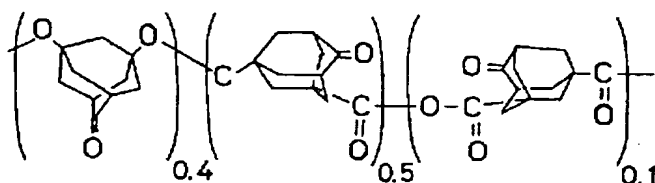


共重合体 3

化合物 (B) を 0.04 モルを THF に溶解し、化合物 (D) を 0.05 モルをこれに加え、さらに化合物 (C) を 0.010 モル加えた。温度を室温に保ち、攪拌し、0.1 モルのトリエチルアミンの THF 溶液を徐々に滴下した。2 時間攪拌し、その後、室温でさらに 2 時間攪拌した後、反応液を炉別した。水中に徐々に反応*

* 液を滴下し、析出した沈殿をさらに、再沈し、エステルオリゴマー (ポリ酸無水物含む) 4 を得た、平均分子量 4000 であった。エステルオリゴマー 4 の構造式を以下に示す。

【化 35】

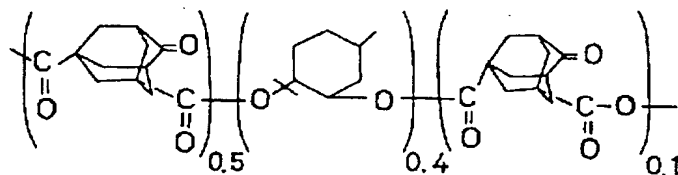


エステルオリゴマー 4

化合物 (D) を 0.05 モルを THF に溶解し、メンタンジオールを 0.040 モルをこれに加え、さらに化合物 (C) を 0.010 モル加えた。温度を室温に保ち、攪拌し、0.1 モルのトリエチルアミンの THF 溶液を徐々に滴下した。2 時間攪拌し、その後、室温でさらに 2 時間攪拌した後、反応液を濾別した。水中に徐々に反応※

※ 反応液を滴下し、析出した沈殿をさらに、再沈し、エステルオリゴマー (ポリ酸無水物含む) 5 を得た。平均分子量は 3500 であった。エステルオリゴマー 5 の構造式を以下に示す。

【化 36】

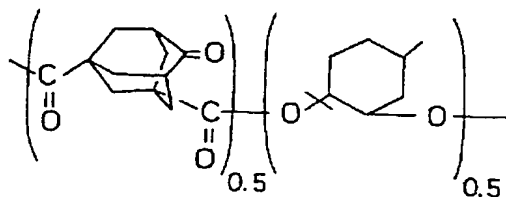


エステルオリゴマー 5

化合物 (D) を 0.05 モルを THF に溶解し、メンタンジオールを 0.050 モルをこれに加えた。温度を室温に保ち、攪拌し、0.1 モルのトリエチルアミンの THF 溶液を徐々に滴下した。2 時間攪拌し、その後、室温でさらに 4 時間攪拌した後、反応液を濾別した。水中★

★ に徐々に反応液を滴下し、析出した沈殿をさらに、再沈し、エステルオリゴマー 6 を得た。平均分子量は 3000 であった。エステルオリゴマー 6 の構造式を以下に示す。

【化 37】



エステルオリゴマー 6

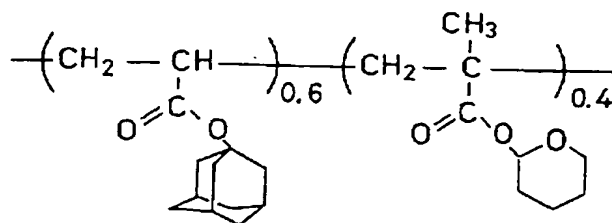
＜比較アクリレートポリマーの合成＞アダマンチルアクリレート (化合物 (H)) を 0.6 モル、テトラヒドロピラニルメタクリレート (化合物 (G)) を 0.4 モル

50

を THF 中で、AIBN (10 モル%) を開始剤として、40 時間反応し、ヘキサン中に滴下して、比較アクリレートポリマー A を得た。比較アクリレートポリマー

Aの構造式を以下に示す。

* * 【化38】

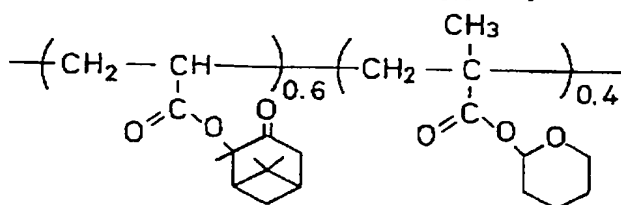


比較アクリレートポリマー A

化合物(J)を0.6モル、化合物(G)を0.4モル、テトラヒドロフラン(THF)200gに混合した。続いて、アゾイソブチルニトリル(AIBN)2gを添加して60℃で36時間加熱し、反応液をヘキサン※

10※に滴下することで、平均分子量約10000の比較アクリレートポリマーBを得た。比較アクリレートポリマーBの構造式を以下に示す。

【化39】

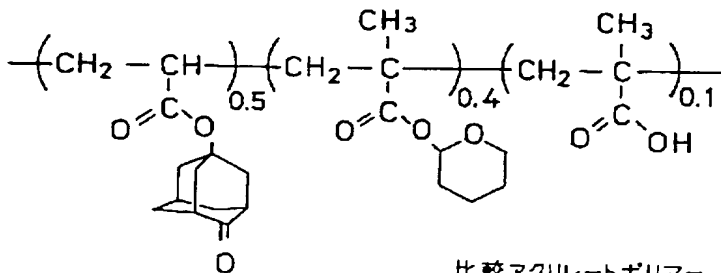


比較アクリレートポリマー B

化合物(E)を0.5モル、化合物(G)を0.4モル、メタクリル酸0.1モルをテトラヒドロフラン(THF)200gに混合した。続いて、アゾイソブチルニトリル(AIBN)2gを添加して60℃で36時間加熱★

★熱し、反応液をヘキサンに滴下することで、比較アクリレートポリマーC(平均分子量約8000)を得た。比較アクリレートポリマーCの構造式を以下に示す。

【化40】

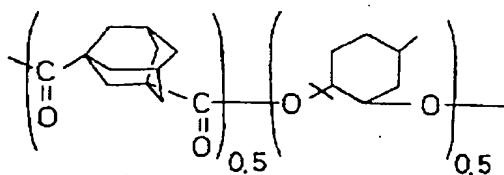


比較アクリレートポリマー C

<比較エステルポリマーの合成> アグマンタンジカルボニルクロリド0.05モルをTHFに溶解し、メントンジオール0.05モルをこれに加えた。温度を室温に保ち、攪拌し、0.1モルのトリエチルアミンのTHF溶液を徐々に滴下した。2時間攪拌し、その後、室温で☆

☆らに2時間攪拌した後、反応液を濾別した。水中に徐々に反応液を滴下し、析出した沈殿をさらに水-アセトン系溶媒で、再沈し、比較エステルオリゴマーDを得た。比較エステルポリマーDの構造式を以下に示す。

【化41】



比較エステルポリマー D

<溶解抑止剤の合成> 0.1モルナフトール当量のβ-ナフトールノボラックをTHFに溶解し、水素化ナトリウム0.1モルの存在下、充分な量のジ-tert-ブチル2炭酸エステルと室温で6時間攪拌した後、反応液を水と

混合して酢酸エチルで抽出することで、分子量3000のtert-ブトキシカルボニル化ナフトールノボラック(tBocNN)を合成した。なお、ここでtBocNNにおけるtert-ブトキシカルボニルの導入率は、全水酸基の

100モル%であった。

【0079】マロン酸tertブチルに等モル量の水素化ナトリウムをTHF中で加え、ブロモメチルアダマンチルケトンを加え、3時間攪拌した。生成した塩を炉別し、溶液を濃縮して、ジtertブチル2-（1-アダマンチル）カルボニルメチル）マロネート（ADTB）を得た。

【0080】1-ナフトールをシュウ酸触媒下で、グリオキシル酸と縮合し、ノボラック化合物を得た。これをジヒドロピランに溶解し、触媒量の塩酸を加え、ピラニ*10

*ル化ノボラック化合物（NV4THP）を得た。

<レジストの調製及びレジストパターンの形成>上述した通り合成した高分子化合物、溶解抑止剤及び光酸発生剤としてみどり化学製TPS-105、またははNAI-105を、表1及び表2に示す処方にしたがってシクロヘキサノン（ポリエステル系）又はPGMEA（アクリル系）に溶解させ、実施例1～9のレジストのワニス

【表1】

	ポリマーまたはオリゴマー記号 (%)	添加剤記号 (%)	酸発生剤 (%)
実施例1	共重合体1 (99)		TPS-105 (1)
実施例2	共重合体1 (79)	t BocNN (20)	TPS-105 (1)
実施例3	共重合体2 (99)		TPS-105 (1)
実施例4	共重合体3 (99)		TPS-105 (1)
実施例5	エステルオリゴマー4 (99)		TPS-105 (1)
実施例6	エステルオリゴマー4 (79)	ADTB (20)	NAI-105 (1)
実施例7	エステルオリゴマー4 (79)	NV4THP (20)	NAI-105 (1)
実施例8	エステルオリゴマー5 (99)		NAI-105 (1)
実施例9	エステルオリゴマー6 (99)		TPS-105 (1)

一方、比較レジストとして光酸発生剤としてTPS-105を配合したレジストのワニスを併せて表2のように※比較例1～4のワニス調製した。

【表2】

	ポリマー又はオリゴマー記号 (%)	添加剤記号 (%)	酸発生剤 (%)
比較例1	比較アクリレートポリマーA (99)		TPS-105 (1)
比較例2	比較アクリレートポリマーB (99)		TPS-105 (1)
比較例3	比較アクリレートポリマーC (99)		TPS-105 (1)
比較例4	比較アクリレートポリマーD (99)		TPS-105 (1)

次いで、これらのレジストのワニスをそれぞれシリコンウエハ上に回転塗布して厚さ0.3μmのレジスト膜を成膜し、波長193nmのArFエキシマレーザー光を光源としたNAO.55のステップを使用してレジスト膜表面に所定のパターン光を露光した。続いて110℃で2分のペーキング処理を施した後、2.38%のテト★

★ラメチルアンモニウムハイドロキッド水溶液（TMAH）MAHとイソプロピルアルコールの混合溶液で露光部を選択的に溶解・除去して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このときの現像液濃度及び感度、解像度を表3に示す。

【表3】

	感度 (mJ/cm ²)	解像性 (μm)	問題点など
実施例1	5	0.15	良好
実施例2	15	0.15	良好
実施例3	10	0.15	良好
実施例4	7	0.14	良好
実施例5	14	0.15	良好
実施例6	12	0.14	良好
実施例7	22	0.15	良好
実施例8	15	0.14	良好
実施例9	20	0.15	良好
比較例1	22	0.35	微細パターン形成不能
比較例2	10	0.19	パターン剥がれ大
比較例3	7	0.17	剥がれ大、現像液希薄
比較例4	3	0.15	パターン剥がれ大

表3に示される通り、実施例1～9のレジストにおいては、いずれも高い感度で解像性の良好なレジストパター

ンが形成されており、波長193nmの光に対する透明性、アルカリ現像性とも優れていることがわかる。一方

比較例1～3のレジストでは、解像性の良好なレジストパターンが形成されていないこともわかり、さらに剥がれやすい等の問題があることがわかった。

【0081】さらにこれらのレジストについて、CF₄プラズマによるエッチング速度を測定してそのドライエッチング耐性を評価した。この結果、ポリヒドロキシシチレン樹脂をベース樹脂とするレジストのエッチング速度を1.0としたとき、比較例1、4のエッチング速度は普通で1.0～1.3、比較例2、3のレジストのエッチング速度が1.4～1.6程度で悪いのに対し、実施例1、9のレジストのエッチング速度は0.9～1.2でありいずれも高いドライエッチング耐性を有していることが確認された。

(実施例10～実施例18 比較例5～実施例9)
 <原料(ラクトニル基を有するアダマンタン化合物(モノマー))の合成>

【化合物(a)及び化合物(b)の合成】2-アダマンチルケトン1モルを、酸化剤であるCrO₃の酢酸-無水酢酸溶液中で加熱攪拌し、8時間反応後、反応液を中和し、アダマンチルケトンのポリヒドロキシル化合物混合体を得た。この混合体を高速液体クロマトグラフィーで分取したところ、1-ヒドロキシ-4-アダマンタノン(化合物(a))と1,3-ジヒドロキシ-6-アダマンタノン(化合物(b))を得た。

【化合物(c)の合成】1,3-ジカルボキシアダマンタンを、同様にして酸化、分取し、1,3-ジカルボキシ-6-アダマンタノン(C)を得た。

【化合物(d)の合成】化合物(c)をTHFに溶解し、過剰量のチオニルクロライドを4時間環流反応させ、余剰チオニルクロライドと溶媒を留去して化合物(c)の酸クロリド化合物(化合物(d))を得た。

【化合物(a')の合成】化合物(a)をジクロロメタンに溶解し、メタクロロ過安息香酸を添加し室温で1時間攪拌した。ジアゾメタンで処理し、ラクトン(化合物(a'))を得た。

【化合物(b')の合成】化合物(b)をジクロロメタンに溶解し、メタクロロ過安息香酸を添加し室温で1時間攪拌した。ジアゾメタンで処理し、ラクトン(化合物(b'))を得た。

【化合物(c')の合成】1,3-ジカルボキシアダマンタンを、同様にして酸化、分取し、ラクトン(化合物(c'))を得た。

【0082】【化合物(d')の合成】化合物(c')をTHFに溶解し、過剰量のチオニルクロライドを4時間環流反応させ、余剰チオニルクロライドと溶媒を留去して化合物(c')の酸クロリド化合物(化合物(d'))を得た。

【化合物eの合成】化合物(a')を、THF中に溶解し、等モルのアクリル酸クロリドと攪拌し、室温で、過剰量のトリエチルアミンを滴下し、3H攪拌した。析出

した塩を濾別し、溶液を濃縮し、化合物(a')のアクリル酸エステル(化合物(e)、一般式(3)のR=アクリロイル基)を得た。

【化合物(f)の合成】化合物(b')を、THF中に溶解し、等モルのアクリル酸クロリドと攪拌し、室温で、過剰量のトリエチルアミンを滴下し、3H攪拌した。析出した塩を濾別し、溶液を濃縮し、化合物(b')のアクリル酸エステル(化合物f、一般式(4)のR=アクリロイル基)を得た。

【化合物(g)の合成】ジヒドロピランを酸触媒でメタクリル酸に付加してテトラヒドロピラニルメタクリレート(化合物(g))を得た。

【化合物(h)の合成】1-アダマンタノールとアクリル酸クロリドを塩基性触媒で脱塩反応しアダマンチルアクリレート(化合物(h))を得た。

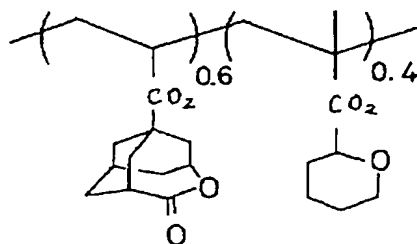
【0083】また、メタクリル酸、メンタンジオール、1,3-ジカルボキシアダマンタンは、アルドリッチ社製試薬をそのまま用いた。

【化合物(i)の合成】2-メチル-2-アダマンタノールを、塩化メチレン中に溶解し、等モルのアクリル酸クロリドと攪拌し、室温で、過剰量のトリエチルアミンを滴下し、3H攪拌した。析出した塩を濾別し、溶液を濃縮し、2-メチル2-アダマンタノールのアクリル酸エステル(化合物(i))を得た。

【化合物(j)の合成】ヒドロキシピナノンを、THFに溶解し、等モルのアクリル酸クロリドと攪拌し、室温で、過剰量のトリエチルアミンを滴下し、3H攪拌した。析出した塩を濾別し、溶液を濃縮し、ヒドロキシピナノンのアクリル酸エステル(比較モノマーj)を得た。

<樹脂の合成>化合物(e)を0.6モル、化合物(g)を0.4モル、テトラヒドロフラン(THF)200gに混合した。続いて、アゾイソブチルニトリル(AIBN)2gを添加して60℃で36時間加熱し、反応液をヘキサンに滴下することで、平均分子量約7000の共重合体7を得た。共重合体7の構造式は以下に示す通りである。

【化42】



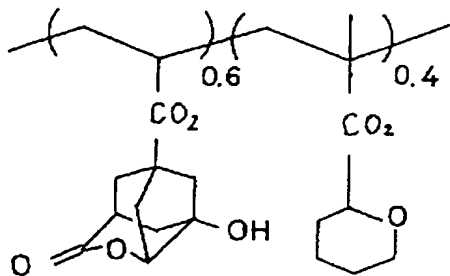
共重合体 7

化合物(f)を0.6モル、化合物(g)を0.4モル、テトラヒドロフラン(THF)200gに混合した。続いて、アゾイソブチルニトリル(AIBN)2gを添加して60℃で36時間加熱し、反応液をヘキサンに滴下することで、平均分子量約8000の共重合体8

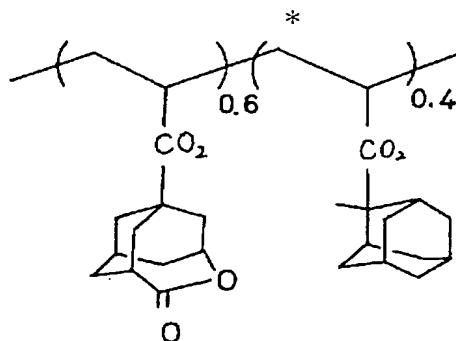
47

を得た。共重合体 8 の構造式は以下に示す通りである。

【化 4 3】



共重合体 8 10

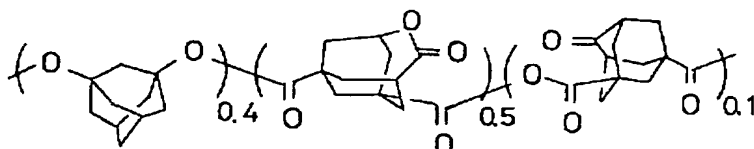


共重合体 9

化合物 (b') を 0.05 モルを THF に溶解し、化合物 (d) を 0.040 モルをこれに加え、さらに化合物 (c) を 0.010 モル加えた。温度を室温に保ち、攪拌し、0.1 モルのトリエチルアミンの THF 溶液を徐々に滴下した。2 時間攪拌し、その後、室温でさらに 2 時間攪拌した後、反応液を濾別した。水中に徐々に反応※

※液を滴下し、析出した沈殿をさらに、再沈し、エステルオリゴマー (ポリ酸無水物含む) 10 を得た。平均分子量 4000 であった。エステルオリゴマー 10 の構造式を以下に示す。

【化 4 5】

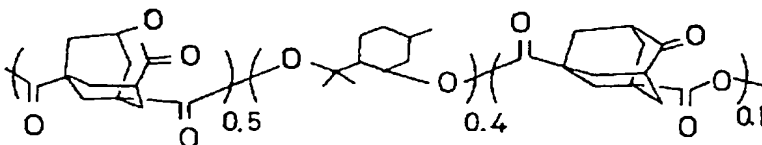


エステルオリゴマー 10

化合物 (d') を 0.05 モルを THF に溶解し、メントジオールを 0.040 モルをこれに加え、さらに化合物 (C) を 0.010 モル加えた。温度を室温に保ち、攪拌し、0.1 モルのトリエチルアミンの THF 溶液を徐々に滴下した。2 時間攪拌し、その後、室温でさらに 2 時間攪拌した後、反応液を濾別した。水中に徐々に★

★に反応液を滴下し、析出した沈殿をさらに、再沈し、エステルオリゴマー (ポリ酸無水物含む) 11 を得た。平均分子量は 3500 であった。エステルオリゴマー 11 の構造式を以下に示す。

【化 4 6】

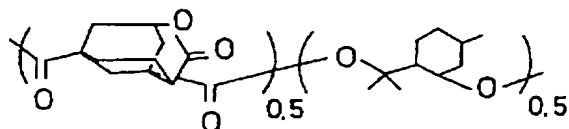


エステルオリゴマー 11

化合物 (d') を 0.05 モルを THF に溶解し、メントジオールを 0.050 モルをこれに加えた。温度を室温に保ち、攪拌し、0.1 モルのトリエチルアミンの THF 溶液を徐々に滴下した。2 時間攪拌し、その後、室温でさらに 4 時間攪拌した後、反応液を濾別した。水 50

中に徐々に反応液を滴下し、析出した沈殿をさらに、再沈し、エステルオリゴマー 12 を得た。平均分子量は 3000 であった。エステルオリゴマー 12 の構造式を以下に示す。

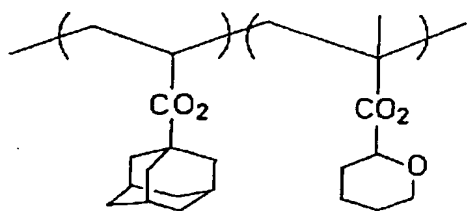
【化 4 7】



エステルオリゴマー 12

【比較アクリレートポリマーの合成】 アダマンチルアクリレート (化合物 (H)) を 0.6 モル、テトラヒドロピラニルメタクリレート (化合物 (G)) を 0.4 モルを THF 中で、AIBN (10 モル%) を開始剤として、40 時間反応し、ヘキサン中に滴下して、比較アクリレートポリマー E を得た。比較アクリレートポリマー E の構造式を以下に示す。

【化 48】

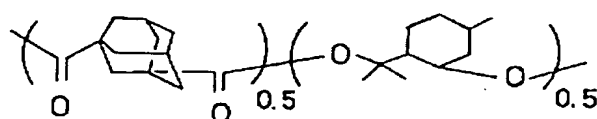


比較アクリレートポリマー E

【比較エステルオリゴマーの合成】 アダマンタンジカルボニルクロリド 0.05 モルを THF に溶解し、メンタジオール 0.05 モルをこれに加えた。温度を室温に

保ち、かくはんし、0.1 モルのトリエチルアミンの THF 溶液を徐々に滴下した。2 時間攪拌し、その後、室温でさらに 2 時間攪拌した後、反応液を濾別した。水中に徐々に反応液を滴下し、析出した沈殿をさらに水-アセトン系溶媒で、再沈し、比較エステルオリゴマー F を得た。比較エステルオリゴマー F の構造式を以下に示す。

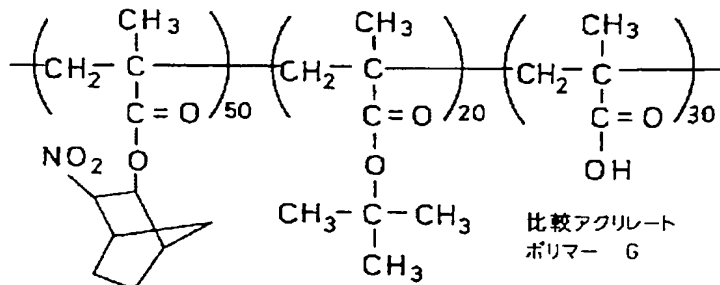
【化 49】



比較エステルポリマー F

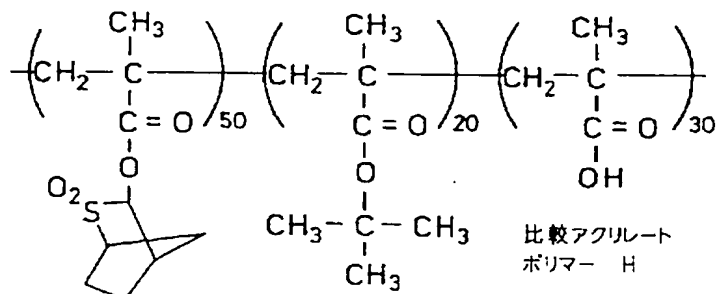
20 【比較アクリレートポリマー】 特開平 10-3169 号公報に記載される、下記構造式で示される比較アクリレートポリマー G 及び比較アクリレートポリマー H、比較アクリレートポリマー I を用意した。

【化 50】



比較アクリレート
ポリマー G

【化 51】

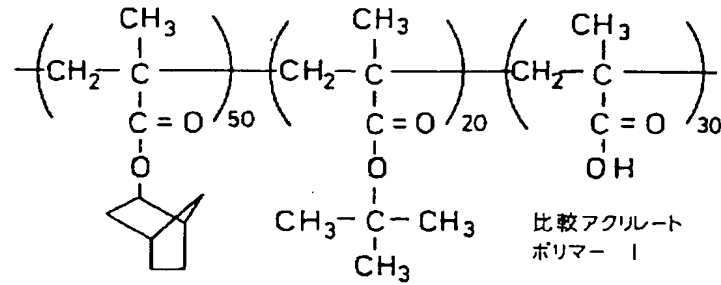


比較アクリレート
ポリマー H

【化 52】

51

52



〔レジストの調製及びレジストパターンの形成〕 上述した通り合成した高分子化合物、溶解抑制剤及び光酸発生剤としてみどり化学製TPS-105、またははNAI-105を、表4に示す処方にしたがってシクロヘキサ

*ノン（ポリエステル系）又はPGMEA（アクリル酸エステル系）に溶解させ、実施例10～18のレジストのワニスを調製した。

【表4】

	ポリマーまたはオリゴマー記号 (%)	添加剤記号 (%)	酸発生剤 (%)
実施例10	共重合体7 (99)		TPS-105 (1)
実施例11	共重合体7 (79)	t BocNN (20)	TPS-105 (1)
実施例12	共重合体8 (99)		TPS-105 (1)
実施例13	共重合体9 (99)		TPS-105 (1)
実施例14	エステルオリゴマー10 (99)		TPS-105 (1)
実施例15	エステルオリゴマー10 (79)	ADTB (20)	NAI-105 (1)
実施例16	エステルオリゴマー10 (79)	NV4THP (20)	NAI-105 (1)
実施例17	エステルオリゴマー11 (99)		NAI-105 (1)
実施例18	エステルオリゴマー12 (99)		TPS-105 (1)

一方、比較レジストとして光酸発生剤としてTPS-105を配合したレジストのワニスを併せて表5のように※

※比較例5～9のワニスを調製した。

【表5】

	ポリマー又はオリゴマー記号 (%)	添加剤記号 (%)	酸発生剤 (%)
比較例5	比較アクリレートポリマーE (99)		TPS-105 (1)
比較例6	比較アクリレートポリマーF (99)		TPS-105 (1)
比較例7	比較アクリレートポリマーG (99)		TPS-105 (1)
比較例8	比較アクリレートポリマーH (99)		TPS-105 (1)
比較例9	比較アクリレートポリマーI (99)		TPS-105 (1)

次いで、これらのレジストのワニスをそれぞれシリコンウェハ上に回転塗布して厚さ0.3μmのレジスト膜を成膜し、波長193nmのArFエキシマレーザー光を光源としたNAO.55のステッパを使用してレジスト膜表面に所定のパターン光を露光した。続いて110℃で2分のベーキング処理を施した後、2.38%のテト

ラメチルアンモニウムハイドロキシド水溶液 (TMAH) MAHとイソプロピルアルコールの混合溶液で露光部を選択的に溶解・除去して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このときの現像液濃度及び感度、解像度を表6に示す。

【表6】

	感度 (mJ/cm ²)	解像性 (μm)	問題点など
実施例 10	5	0.15	良好
実施例 11	15	0.15	良好
実施例 12	10	0.15	良好
実施例 13	7	0.14	良好
実施例 14	14	0.15	良好
実施例 15	12	0.14	良好
実施例 16	22	0.15	良好
実施例 17	15	0.14	良好
実施例 18	20	0.15	良好
比較例 5	22	0.35	微細パターン形成不能
比較例 6	10	0.19	パターン割れ大
比較例 7	13	0.35	微細パターン形成不能
比較例 8	20	0.35	微細パターン形成不能
比較例 9	13	0.20	パターン割れ大

表6に示される通り、実施例10～18のレジストにおいては、いずれも高い感度で解像性の良好なレジストパターンが形成されており、波長193nmの光に対する透明性、アルカリ現像性とも優れていることが判る。一方比較例5～9のレジストでは、解像性の良好なレジストパターンが形成されていないこともわかり、さらに割れやすい等の問題があることがわかった。

【0084】さらにこれらのレジストについて、CF₄プラズマによるエッチング速度を測定してそのドライエッチング耐性を評価した。この結果、ポリヒドロキシチレン樹脂をベース樹脂とするレジストのエッチング速度を1.0としたとき、比較例5、6のエッチング速度は普通で1.0～1.3、比較例7、8、9のレジスト

のエッチング速度が1.4～1.6程度で悪いのに対し、実施例10～18のレジストのエッチング速度は0.9～1.2であり、いずれも高いドライエッチング耐性を有していることが確認された。

【0085】

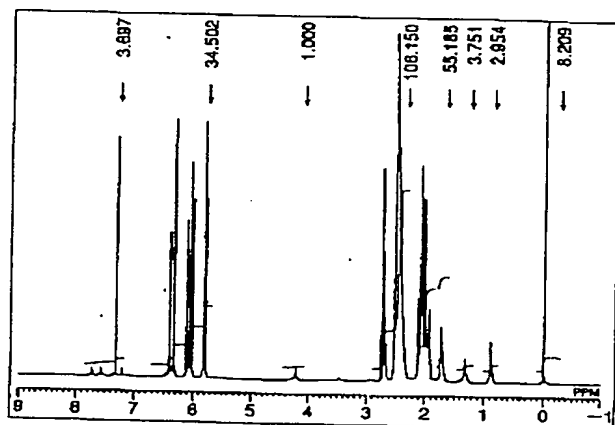
【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、短波長光に対する透明性が優れるとともに高いドライエッチング耐性を備え、かつアルカリ現像で解像性の良好なで密着性の高いレジストパターンを形成することができる感光性組成物を実現することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

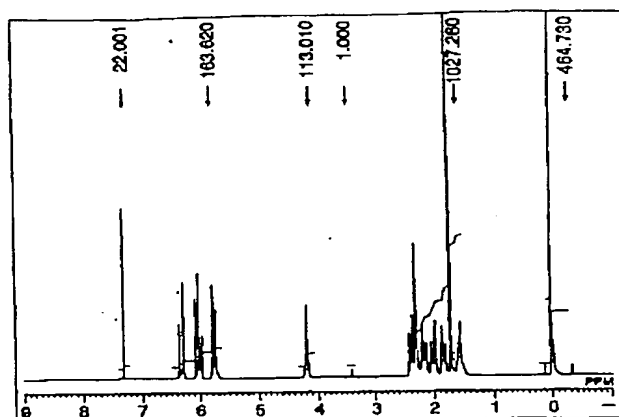
【図1】 化合物Eの¹H NMRチャート図

【図2】 化合物Fの¹H NMRチャート図

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 浅川 鋼児
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 沖野 剛史
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内